Ueber

Acetyl-Xylylcyanide

und einige

Glyoxyltolylessigsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Ernst Wulle

aus Stuttgart.

Rostock
Carl Hinstorffs Buchdruckerei
1909.

Referenten: Herr Professor Dr. Michaelis.
Herr Professor Dr. Kunckell.

Meinen Eltern

aus Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551526_0170

Einleitung.

Die Einwirkung von Säurechloriden auf aromatische Kohlenwasserstoffe, speziell das Xylol, ist schon wiederholt der Gegenstand eingehender Untersuchung gewesen.

Claus und Wollner[1] stellten nach der Synthese von Friedel-Crafts das Methyl-p-xylylketon $C_6H_3(CH_3)_2CO.CH_3$ aus p-Xylol und Acetylchlorid mit Hilfe von Aluminiumchlorid her.

Ebenso erhielten sie aus p-Xylol und Propionylchlorid das Aethyl-p-xylylketon $C_6H_3(CH_3)_2CO.C_2H_5$.

Kunckell[2] hat durch die Darstellung von Chlor- und Bromacetyl p- u. m-xylylketon nachgewiesen, dass Brom- und Chloracetylchlorid resp. Bromid sich dem p- u. m-Xylol gegenüber ebenso verhalten wie die einfachen Säurechloride.

Klewitz[3] hat bewiesen, dass Phenylessigsäure oder Dihydrozimmtsäure den Kohlenwasserstoffen ähnlich die Friedel-Crafts'sche Synthese eingehen.

Flos[4] untersuchte mit gutem Erfolge diese Reaktion mit Benzylcyanid, nachdem er erkannt hatte,

1) Berichte 18, 1856.
2) Berichte 30, 579.
3) Klewitz, Dissertation. 1908 Rostock.
4) Berichte 41, 3046 (1908).

dass das einfachste aromatische Nitril, das Benzonitril, diese Synthese nicht einging. Flos erhielt bei der Einwirkung vom Chloracetylchlorid auf Benzylcyanid im Beisein von Aluminiumchlorid die drei isomeren Chloracetylbenzylcyanide. Vollkommen negativ verliefen aber die Versuche von Flos, in ein p-substituiertes Benzylcyanid, das p-Acetaminobenzylcyanid, einen Acetyl- resp. Chloracetylrest einzuführen.

Es war daher interessant, zu untersuchen, wie sich andere, substituierte Verbindungen (z. B. die Xylylcyanide) bei dieser Reaktion verhielten, weshalb ich auf Anregung von Herrn Professor Kunckell es mir zur Aufgabe gemacht hatte, die Einwirkung von Säurechloriden auf p- und m-Xylylcyanid sowie Tolylessigsäure zu studieren und die Stellung des dabei in den Benzolkern eintretenden Ketonrestes nachzuweisen.

Ich liess auf p- und m-Xylylcyanid oder auf die durch Verseifung daraus hervorgegangenen Tolylessigsäuren die verschiedensten Säurehalogenide wie Acetylchlorid, Bromacetylbromid, Dichloracetylchlorid, α-Brompropionylbromid, α-Brombutyrylbromid, Phtalylchlorid etc. nach der Synthese von Friedel-Crafts einwirken. Bei den wiederholten und zahlreichen Versuchen, die ich bei der Darstellung dieser Ketone machte, beobachtete ich, dass die Temperatur eine grosse Rolle in Beziehung auf die Quantität der Ausbeute und oft auch auf die Art des Reaktionsproduktes spielte.

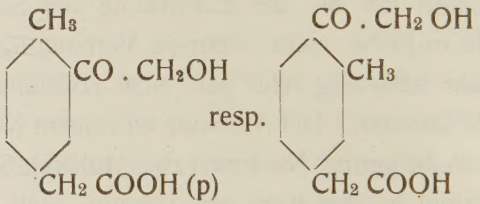
Da unter Umständen mehr oder weniger Nebenprodukte d. h. komplizierte Aluminiumsalze entstehen, so müssen die Bedingungen zu ihrer

Entstehung, so weit wie möglich verhindert werden, und dies geschieht im wesentlichen, wenigstens bei den von mir hergestellten Ketonen, durch genaue Regelung der Temperatur während der Reaktion, wie ich es im experimentellen Teil näher ausführen werde. Der Dauer des Versuchs und der Aluminiumchlorid-Menge legte ich weniger Wert bei, da ihr Einfluss auf die Ausbeute gegenüber der Temperatur gering ist.

Während das p-Xylylcyanid und die p-Tolylessigsäure ein verhältnismässig reines Reaktionsprodukt lieferten und in jedem Falle nur ein Keton bildeten, so bekam ich bei der Einwirkung der Säurechloride auf die m-Reihe meist mehrere Verbindungen, die oft nur sehr schwierig oder gar nicht vollständig getrennt werden konnten. Die Ausbeute an reinem Keton war in der m-Reihe gering. Nie traten zwei Moleküle Säurechlorid auf einmal in den Kern ein, sondern stets nur eines. Die in der m-Reihe auftretenden Nebenprodukte waren entweder halogenreichere, aber kohlenstoffärmere Verbindungen, die wahrscheinlich durch die destruktive Wirkung des Aluminiumchlorids hervorgegangen sind, oder halogenfreie Kohlenwasserstoffverbindungen, wie sich eine z. B. bei der Einwirkung des Bromacetylbromids auf m-Tolylessigsäure einmal bildete. Auch beobachtete ich das Vorkommen von zwei isomeren Ketonen bei der Chloracetyl-m-tolylessigsäure, von denen die eine bei 111° und die andere bei 157° schmolz. Die erstere entstand auch beim Verseifen des entsprechenden Nitriles. Je nach der Dauer und Höhe der Temperatur während der Reaktion erhielt ich mehr von

der einen oder von der anderen Substanz. Bei Anwendung von Sonnenwärme ohne darauf folgendes Erhitzen auf dem Wasserbad bildete sich gewöhnlich nur die eine Chloracetyl-m-tolylessigsäure vom Schm. 111 °.

Das im Chloracetylrest befindliche Halogen sitzt sehr locker in diesen Verbindungen und kann mit Leichtigkeit durch Soda, Natronlauge, Anilin, Ammoniak etc. überhaupt durch Alkalien herausgelöst werden. So entsteht beim Kochen von p- oder m-Chloracetyltolylessigsäure mit Sodalösung oder verdünnter Natronlauge eine vollständig halogenfreie Verbindung die das Carbinol



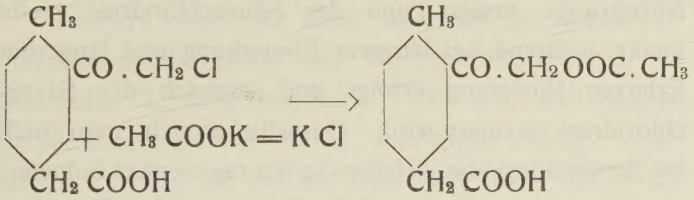
darstellt.

Die stark reduzierende Eigenschaft der Chlor- oder Bromacetyl-p und m-tolylessigsäure, die sich beim Kochen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung äussert, ist wahrscheinlich auf die Bildung eines solchen Carbinols zurückzuführen, das beim Erhitzen mit diesen alkalischen Lösungen entsteht, da dem Keton als solchem für gewöhnlich kein Reduktionsvermögen zukommt, während sich die Carbinole durch letzteres auszeichnen.

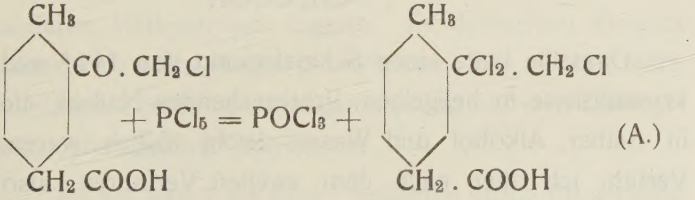
Beim Erhitzen dieser Ketone mit Anilin oder Phenylhydrazin wird nicht etwa das entsprechende Anilid oder Hydrazon gebildet, sondern unter Halogen-

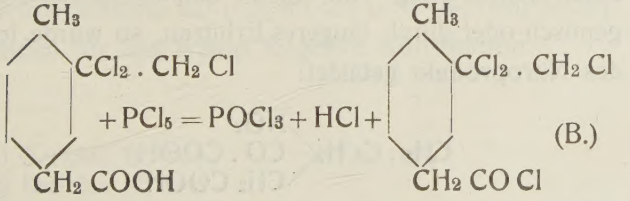
abspaltung geht die Einwirkung weiter, und es treten allerhand Zersetzungsprodukte auf (Indolderivate).

Das Halogen des Chloracetyls lässt sich daher auch leicht durch Benzoësäure oder Essigsäurereste ersetzen. Kondensationsprodukte mit benzoësaurem Kalium haben den Nachteil, dass sie schwer rein zu erhalten sind; dagegen gelingt es leicht, Essigsäureester obiger Carbinole rein herzustellen. Nach folgender Gleichung:



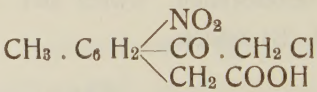
Die Reaktionsfähigkeit geht noch weiter indem auch der Sauerstoff der Carbonylgruppe durch andere Elemente wie Chlor oder Brom ersetzt werden kann. So gelang es mir mit Hilfe von Phosphorpentachlorid eine Trichlorverbindung (A) herzustellen, wobei sich zugleich auch ein Säurechlorid (B) bildete.



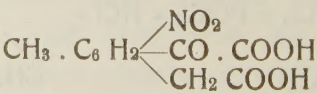


Weniger empfindlich als gegen Alkalien sind diese Halogenketone gegen Säure in der Kälte; beim Erwärmen mit Salzsäure tritt bei den p- u. m-Acetyl-xylylcyaniden leicht Verseifung ein. Der Einfluss von rauchender Salpetersäure auf die Halogenketone macht sich in folgender Weise geltend:

Bei kurzer Einwirkung und Anwendung von wenig Wärme wird ein Wasserstoffatom des Kerns durch die Nitrogruppe ersetzt und der Säurechloridrest bleibt intakt; während bei längerer Einwirkung und längerem Erhitzen Nitrierung erfolgt und zugleich der Säurechloridrest oxydiert wird. Dasselbe erreicht man auch bei Anwendung von gleichen Teilen rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure. So erhielt ich beim Eintragen der Chloracetyl-p-tolylessigsäure in rauchende Salpetersäure und Eingiessen der Lösung in Eiswasser ein Nitroprodukt von folgender Zusammensetzung:



Dasselbe hatte einen Schmelzpunkt von 144 ° und krystallisierte in hellgelben, lichtbrechenden Nadeln, die in Aether, Alkohol und Wasser leicht löslich waren. Verfuhr ich aber nach dem zweiten Verfahren, also durch Anwendung von einem Salpeter-Schwefelsäuregemisch oder durch längeres Erhitzen, so wurde folgendes Nitroprodukt gebildet:



Diese Verbindung schmolz zuerst bei 204—205° und krystallisierte aus heissem Wasser in kleinen hellgelben Nadeln, die in Wasser leichter löslich waren als das erste Nitroprodukt und kein Halogen mehr enthielten. Der Schmelzpunkt erhöhte sich nach dem Umkrystallisieren auf 213°. Es wurde also hierbei die Chloracetylgruppe zu CO . COOH oxydiert und eine nitrierte α-Ketonsäure gebildet.

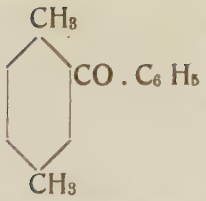
Letztere erhielt ich auch, wenn ich die Nitrochloracetyl-p-tolylessigsäure mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung oxydierte, wie ich bei meinen Oxydationsversuchen näher ausführen werde. Dieselben Verhältnisse bei der Nitrierung habe ich in der m-Reihe meiner Ketonsäuren beobachtet. Nur gestatteten die schlechten Ausbeuten hierbei keine so eingehende Untersuchung.

Was die Stellung des Acetyl- oder Halogenacetylrestes im Xylol betrifft, so haben Claus und Wollner beim Methyl-p-xylylketon gefunden, dass sich der Acetylrest in o-Stellung zur einen und in m-Stellung zur anderen Methylgruppe lagerte. Zu demselben Resultat kamen sie beim Aethyl-p-xylylketon, das sie mit stark verdünnter Kaliumpermanganatlösung zur o-m-Dimetylbenzoylessigsäure [1] oxydierten.

Elbs und Larsen [2] bekamen durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf p-Xylol das p-Xylyl-phenylketon; sie fanden für das Keton folgende Konstitution:

---

1) Berichte 19, 3193.
2) Berichte 17, 2847.



Ebenso nahm K u n c k e l l im Chlormethyl-p-xylylketon $(CH_3)_2 C_6 H_3 . CO . CH_2 Cl$ den Chloracetylrest in m-Stellung zur einen und in o-Stellung zur andern Methylgruppe an.

Es zeigt sich also nach diesen Beispielen, dass eine gewisse Regelmässigkeit in der Stellung der halogenirten Säurereste zu den Substituenten im Benzolkern herrscht.

Anders und komplizierter werden aber die Verhältnisse, wenn die Substituenten, wie in meinem Fall, zwei verschiedenen Klassen angehören.

Man unterscheidet allgemein zwei Klassen von Substituenten, die in den Benzolring eintreten können.[1]

Zur ersten Klasse rechnet man: Cl, Br, J, OH, NH_2, Alkylreste, halogensubstituierte Alkylreste, acidierte und alkylierte Amidogruppen;

zur zweiten Klasse hingegen gehören: Nitro-, Sulfo-, Carboxyl-, Keto- und die Cyangruppe.

Die Substituenten der ersten Klasse liefern o- und p-Disubstitutionsprodukte, während die der zweiten Klasse meist m-Derivate geben. In meinem Fall würden die Verhältnisse bei der p-Reihe folgendermassen liegen:

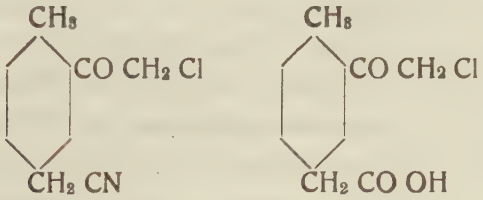
Ein Benzolkern mit zwei Substituenten, der eine, CH_3 in o-Stellung enthaltend, gehört zur ersten Klasse;

1) Vergl. Lellmann, Prinzipien der organischen Synthese pag. 8—15.

der zweite, $CH_2\,CN$ oder $CH_2\,CO\,OH$ in p-Stellung, gehört zur zweiten Klasse.

Der Säurechloridrest müsste also nach den aufgestellten Regeln o-ständig zur CH_3 und m-ständig zur Carboxyl- oder Cyangruppe sich lagern.

Man würde daher folgende Konstitution bekommen:



In der Tat hat sich diese Voraussetzung bestätigt, wie die verschiedenen Oxydationsprodukte dieses Ketons zeigen.

Als erstes festes Oxydationsprodukt, das ich beim Erhitzen der Chloracetyl oder Bromacetyl-p-tolylessigsäure mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung erhielt, konnte ich eine α-Ketonsäure feststellen, die noch den ganzen Kohlenstoffgehalt des Ketons unverändert enthielt. Als Zwischenprodukt bildete sich ein farbloses, halogenfreies Oel, das wahrscheinlich das schon früher durch Kochen mit Sodalösung erhaltene Carbinol war. Die α-Ketonsäure krystallisierte zuerst in kleinen gelben Wärzchen und wurde durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser gereinigt. Schliesslich bildete sie kleine weisse Nädelchen, die bei 181° schmolzen und folgende Zusammensetzung hatten:

$$CH_3 . C_6 H_3 \begin{cases} CH_2\,COOH \\ CO\,COOH \end{cases}$$

In Aether und Alkohol löste sie sich sehr leicht, in Benzol und Chloroform dagegen sehr schwer, fast garnicht. Alkalien gegenüber verhielt sie sich als zweibasische Säure. Das Calciumsalz enthielt 15,1 % Calcium (berechnet 15,3 %).

Die Phenylessigsäure zu Grunde legend, nenne ich sie: Glyoxyl-methyl-phenylessigsäure.

Mit Phenylhydrazin bildet sie ein Hydrazon, wodurch sie als Ketonsäure gekennzeichnet ist.

Das Verfahren, durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung von der Chlor- oder Bromacetyl-p-tolylylessigsäure zur entsprechenden α-Ketonsäure zu gelangen, ziehe ich allen andern vor, da die Ausbeute dabei fast quantitativ ist, die Oxydation sich ohne Schwierigkeiten regulieren lässt und selten weiter als bis zu dieser Stufe fortschreitet, besonders wenn man verdünntes Wasserstoffsuperoxyd anwendet.

K. von Buchka und P. H. Irisch[1] verwandten bei der Oxydation des p-Methyl-tolylketons zur p-Tolylglyoxylsäure

$$CH_3 . C_6 H_4 . CO . COOH$$

Kaliumferricyanid, während Claus und Wollner[2] mit stark verdünnter Kaliumpermanganatlösung die Oxydation des Methyl-p-xylylketons in der Kälte so mässigen konnten, dass ohne jede Abspaltung der an die Ketongruppe gebundene Methylrest in Carboxyl übergeführt wurde und sie auf diese Weise die p-Xylyl-glyoxylsäure

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C_6 H_3 CO . COOH$$ erhielten.

1) Berichte 20, 1766.
2) Berichte 18, 1857.

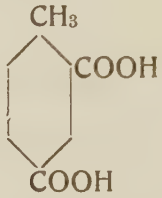
Da die Glyoxyl-methyl-phenylessigsäure noch unbekannt war, so oxydierte ich dieselbe mit Kaliumpermanganat weiter, um zu einer Methylphtalsäure zu gelangen und dadurch ihre Konstitution feststellen zu können.

Das durch Ausäthern gewonnene unreine Oxydationsprodukt schmolz bei 260– 265 ° und war ein Gemisch zweier Säuren, die durch Auskochen mit Wasser von einander getrennt wurden. Die aus dem Filtrat sich ausscheidende Säure war noch unveränderte α-Ketonsäure, während der grösste Teil ungelöst zurückblieb und durch Auswaschen mit heissem Wasser gereinigt wurde.

Durch Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge stellte ich fest, dass die in heissem Wasser fast unlösliche Säure eine Dicarbonsäure war und die Kohlenwasserstoffbestimmung ergab eine methylierte Phtalsäure. Sie bestand aus einem weissen, schwach krystallinischen Pulver, schmolz erst zwischen 320—330 ° und fing schon unterhalb des Schmelzpunktes an zu sublimieren. Das Sublimat bestand aus sehr kleinen, weissen Kryställchen, die häufchenförmig angeordnet waren; ihr Schmelzpunkt wich kaum von dem ursprünglichen ab. Anhydridbildung trat nicht ein; es war deshalb unwahrscheinlich, dass die beiden Carboxylgruppen o-ständig zu einander standen. In den meisten organischen Lösungsmitteln, ausser Alkohol und Aether, war die Säure unlöslich. Das Calciumsalz war ein weisses, in Wasser leicht lösliches Pulver und enthielt 18 % Calcium. Im übrigen zeigte sie genau dieselben Eigenschaften wie die von

O. Jacobsen[1] aus Isoxylylsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat hergestellte β-Xylidinsäure.

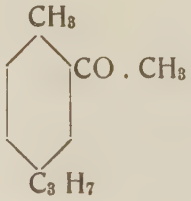
Jacobsen gibt für diese Säure folgende Konstitution an:



welche er durch Ueberführung dieser Verbindung in γ-Oxyisophtalsäure bewies.

Ausserdem teilen auch Claus und Wollner mit,[2] dass bei der Oxydation von Methyl-p-xylylketon mit Kaliumpermanganat, bei der sie, wie schon erwähnt, Xylylglyoxylsäure als Zwischenprodukt erhielten, zwei Säuren entstanden seien, die sich durch Destillation mit Wasserdampf trennen liessen. Die mit Wasserdampf flüchtige Säure war Isoxylylsäure, während sie die nicht flüchtige Säure als Methylisophtalsäure bezeichneten.

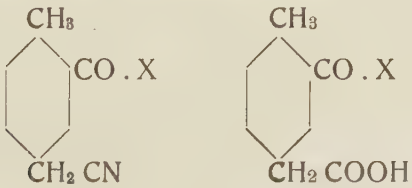
Die letztere bekam Claus[3] auch bei der Oxydation von o-Methyl-p-propyl-acetylbenzol mit Kaliumpermanganat



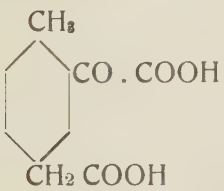
1) O. Jacobsen, Berichte 14, 2112.
2) Berichte 18, 1858.
3) Claus, Berichte 19, 230.

und war der Ueberzeugung, dass sie mit der von Jacobsen dargestellten β-Xylidinsäure identisch ist. Er fand zwar zuerst, dass seine Säure bei 330° noch nicht geschmolzen sei, stellt aber später fest,[1] dass die Schmelzpunktdifferenz auf die Unzulänglichkeit des Quecksilberthermometers bei der hohen Temperatur zurückzuführen ist.

Bentley und Perkin[2] gewannen die Methylisophtalsäure bei der Oxydation von Pseudocumol mit verdünnter Salpetersäure neben Methylterephtalsäure, die sie durch Ueberführen in die betreffenden Methylate $CH_3 . C_6 H_3 (COOCH_3)_2$ von einander trennen konnten. Auch ihre Angaben über die Eigenschaften der Methylisophtalsäure stimmen mit den meinigen genau überein, so dass ich mit Sicherheit annehmen kann, die Chlor- resp. Bromacetyl-p-tolylessigsäure zur Methylisophtalsäure oxydiert zu haben, wodurch sich folgende Konstitution für die betreffenden Ketone ergibt:



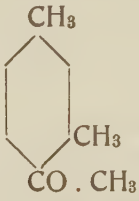
und daher für die daraus entstandene Glyoxyl-methylphenylessigsäure:



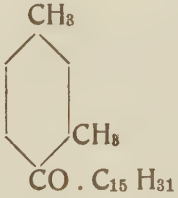
1) Claus J. pr. 42, 509 (1890).
2) Soc. 71, 176.

Welchen Einfluss eine Cyan- oder Carboxylgruppe auf die Stellung des Säurechloridrestes im Benzolkern ausübt, ist noch besser bei der m-Reihe zu beobachten.

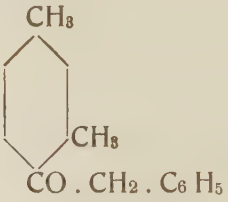
Bekanntlich wird bei gleichen, in m-Stellung zu einander sich befindlichen Substituenten im Benzolkern die Parastellung vom Säurechloridrest bevorzugt, wie es sich in vielen Verbindungen gezeigt hat. So fanden z. B. Claus und Gärtner[1] für das a-m-Xylylmethylketon folgende Konstitution



und ebenso Krafft[2] für das a-m-Xylylpentadecylketon

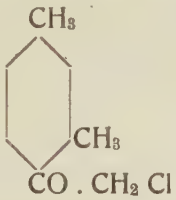


Auch Söllner[3] stellte für das a-m-Xylylbenzylketon dieselbe Konstitution auf



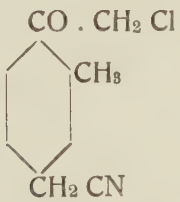
1) Berichte 19, 230.
2) do. 21, 2266.
3) do. 15, 1681.

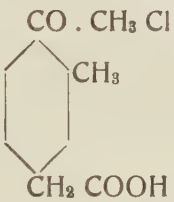
Kunckell[1] fand, dass sich der Chloracetylrest ebenso stellt, wie der Acetylrest und gab dem Chlormethyl-m-xylylketon die nämliche Formel:



Diese bevorzugte Stellung des Säurechloridrestes ändert sich aber, sowie der eine Methylrest durch Cyan oder Carboxyl substituiert wird. Es zeigt sich die stärker orientierend wirkende Eigenschaft der Methylgruppe, da in diesem Fall der Säurechloridrest o-ständig zum Methyl und p-ständig zum Carboxyl wird.

Die Konstitution z. B. des Chloracetyl-m-xylylcyanids oder der m-Tolylessigsäure wäre demnach folgende:





Sie wurde wie bei den Verbindungen der Parareihe durch Oxydation bewiesen. Und zwar oxydierte ich die Brom- und Chloracetyl-m-tolylessigsäure zuerst auch mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung, wobei ich wieder eine α-Ketonsäure erhielt und als Zwischenprodukt ein farbloses Oel gebildet wurde. Diese der p-Reihe isomere α-Ketonsäure zeigte viel

1) Berichte 30, 579.

Aehnlichkeit mit der ersteren. Sie krystallisierte zunächst auch in kleinen hellgelben Wärzchen, die in heissem Wasser leicht löslich waren. Durch Umkrystallisieren erhielt ich sie in feinen weissen Nädelchen, die bei 194—195 ° schmolzen. Das Kalksalz, welches in Wasser leicht löslich war und daraus in hellgelben Wärzchen krystallisierte, enthielt 15,3 % Calcium. Der Kalkgehalt entsprach also einem Molekül Ca. auf ein Molekül Säure.

Mit Phenylhydrazin gab sie ein Hydrazon, welches in Alkohol und Aether leicht löslich war; sie war hiermit als Ketonsäure gekennzeichnet.

Da auch sie wie die 3-Glyoxyl-4-methyl-phenylessigsäure z. Zt. in der Literatur noch nicht aufgeführt war, so sah ich mich genötigt, die Oxydation zwecks Konstitutionsnachweises weiterzuführen. Die α-Ketonsäure lieferte mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung auf dem Wasserbad erhitzt, nach dem Ansäuern mit Salzsäure eine in Wasser fast unlösliche, amorphe Säure, die sich durch Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge als zweibasisch erwies. Die Säure zeichnete sich durch sehr schlechte Krystallisationsfähigkeit aus und es gelang nur aus heissem Alkohol beim freiwilligen Verdunsten der Lösung dieselbe in weissen körnig krystallinischen Wärzchen zu erhalten. In den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Ligroin, Benzol, Chloroform war sie unlöslich, nur in Alkohol und Aether löste sie sich ziemlich leicht. Ihren Schmelzpunkt fand ich zwischen 320—325 °; sie sublimierte während des Schmelzens, und das Sublimat bestand aus gut ausgebildeten breiten, farblosen Nädelchen,

welche etwas niedriger schmolzen. Anhydridbildung trat auch hier nicht ein. Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich. Die Kohlenwasserstoffbestimmung der Säure sprach für eine methylierte Benzoldicarbonsäure, die sehr grosse Aehnlichkeit mit der bei der Oxydation der Ketone der Parareihe erhaltenen Methylisophtalsäure hatte.

Von methylierten Benzoldicarbonsäuren kamen für meinen Fall in Betracht:

1. Methyl-phen-3,5 Dimethylsäure, Schmelzpunkt 287—288 °.
2. Methyl-phen-2,5 Dimethylsäure, Schmelzpunkt 280—283 ° und Schmelzpunkt 325—330 °

und ausserdem die von Sennhofer dargestellte Isoxylidinsäure, die er beim Schmelzen von toluoldisulfosaurem Kali mit ameisensaurem Natrium erhielt. Er teilt darüber folgendes mit:

Die Säure hat dieselbe Formel wie Uvitinsäure, Isouvitinsäure und Xylidinsäure. In heissem Wasser ist sie schwer löslich, in kaltem fast unlöslich, dagegen in Alkohol namentlich auf Zusatz von etwas Salzsäure leicht löslich. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind sehr leicht löslich in Wasser. Der Schmelzpunkt der Säure lässt sich nicht genau bestimmen. Bei 280—282 ° fängt sie an zu sintern, bei 310 ° wird sie weich, vollkommen geschmolzen erscheint sie erst bei 315 °. Sie sublimiert in blassgelben, gut ausgebildeten Nadeln. Ein Teil verkohlt beim Sublimieren; die sublimierte Säure zeigt nach dem Umkrystallisieren die gleichen Formen, wie die nicht sublimierte; eine Abspaltung von Kohlensäure kann deshalb nicht an-

genommen werden. Das Baryumsalz ist eine undeutlich krystallinische Masse.

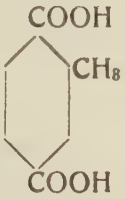
Mit Hilfe von Kupfer-, Zink- und Silbersalzen hat er dann Unterschiede in dem Verhalten der Isoxylidinsäure gegenüber der Uvitin- und Xylidinsäure festgestellt. Eine Konstitution jedoch ist für diese Säure nicht angegeben; auch sind alle denkbaren Stellungen in den verschiedenen Methyl-benzoldicarbonsäuren schon vertreten. Die angegebenen Eigenschaften der Säuren würden im allgemeinen mit denjenigen meiner Säure übereinstimmen, wenn sie auch etwas höher und rascher schmilzt und ihr Sublimat nicht gelblich, sondern rein weiss resp. farblos ist.

Was die Uvitinsäure betrifft, so unterscheidet sie sich erstens durch den Schmelzpunkt und zweitens durch ihre leichte Krystallisierbarkeit wesentlich von meiner Säure. Dagegen halte ich meine, bei der Oxydation von Brom- oder Chloracetyl-m-tolylessigsäure erhaltene, Methylphen-dimethylsäure für die α-Xylidinsäure oder auch Methylterephtalsäure genannt, da sämtliche Eigenschaften, die Fittig und Laubinger sowie Bentley und Perkin über diese Säure angeben, mit denjenigen meiner Säure übereinstimmen. Leider sind die Literaturangaben über den Schmelzpunkt nicht gleichlautend. Zum Vergleich möchte ich die betreffenden Literaturstellen hier kurz wiedergeben:

Fittig und Laubinger[1] bekamen bei der Oxydation von Pseudocumol drei Säuren: Xylyl

1) A 151, 269—279.

säure, Paraxylylsäure und α-Xylidinsäure. Letztere hat folgende Konstitution:



Die Xylidinsäure war durch die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf das Gemisch von Xylylsäure und Paraxylylsäure entstanden.

Es war daher auch wahrscheinlich, dass auch jede dieser Säuren für sich beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure eine zweibasische Säure liefern würde, und wenn sich auf diese Weise zwei von einander verschiedene Säuren bildeten, so müsste die direkt erhaltene Säure ein Gemenge sein. Das Resultat war, dass beide erhaltenen zweibasischen Säuren denselben Schmelzpunkt zeigten und sich bei der Sublimation und gegen Lösungsmittel gleich verhielten. Also musste die oben direkt erhaltene Säure e i n chemisches Individuum sein.

Die aus ihren Salzlösungen abgeschiedene reine Xylidinsäure bildet eine weisse amorphe Masse. Sie ist in siedendem Wasser schwer, in kaltem fast unlöslich und krystallisiert kaum. In Alkohol ist sie leicht löslich. Bei freiwilligem Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man sie in weissen krystallinischen Warzen. Die aus wässeriger oder alkalischer Lösung abgeschiedene Säure schmilzt bei 280—283 °. Sie sublimiert schon unterhalb des Schmelzpunktes. Bei vorsichtigem Erhitzen bildeten sich kleine, farblose Nadeln. Der Schmelzpunkt der sublimierten Säure

lag bei 291 °. Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich. Bei der grossen Aehnlichkeit der α-Xylidinsäure oder Methylterephtalsäure mit der Methylisophtalsäure sowie ihrer Salze ist es sehr schwierig, die beiden von einander zu unterscheiden.

Bentley und Perkin[1], die sich auch eingehend mit den Oxydationsprodukten des Pseudocumols beschäftigten, behaupten, dass die von Fittig und Laubinger erhaltene α-Xylidinsäure ein Gemisch von Methylisophtalsäure und Methylterephtalsäure sein müsse und finden, nachdem sie mit Hilfe der Methylester der Säuren eine vollständige Trennung herbeiführen konnten, den Schmelzpunkt für die gereinigte Methylterephtalsäure von 325—330 °.

Es gelang ihnen auch, ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal der beiden Säuren in dem Verhalten gegen Natriumamalgam zu finden, indem die Methylterephtalsäure zur Tetrahydro-methylterephtalsäure vom Schm. 240—245 ° reduziert wurde, während die Isomethylphtalsäure bei derselben Behandlung unangegriffen blieb.

Auch ich versuchte die Methylterephtalsäure mit Natriumamalgam zu reduzieren und bekam auch ein Reduktionsprodukt, dass sich in Wasser leicht löste und ungefähr diesen Schmelzpunkt hatte. Genauer untersuchen konnte ich es nicht, da ich nicht genügend Material dazu hatte.

Interessant und bemerkenswert ist ein Bericht von Krinus[2], nach welchem die α-Xylidinsäure oder

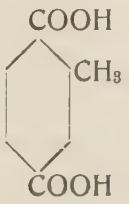
1) Soc. 71, 157—165.
2) Berichte 10, 1493.

Methylterephtalsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in Isophtalsäure und Trimellithsäure übergeht. [1]

Die Isophtalsäure schmilzt über 300° und ist in heissem Wasser löslich. Sie krystallisiert daraus in zolllangen, haarfeinen Nadeln, die unzersetzt ohne Anhydridbildung sublimieren.

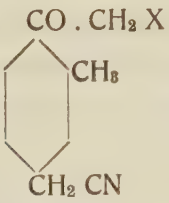
Der Gedanke lag erst nahe, dass sich vielleicht bei der Oxydation meiner Säure etwas Isophtalsäure gebildet haben könnte, die den Schmelzpunkt so erhöhte. Dies war aber kaum möglich, denn einerseits müsste beim Auskochen des Oxydationsproduktes mit Wasser die Isophtalsäure in Lösung gegangen sein, andererseits hätte die Anwesenheit derselben in der Kohlenwasserstoffbestimmung einen wesentlichen Ausschlag gegeben. Beides war aber nicht der Fall.

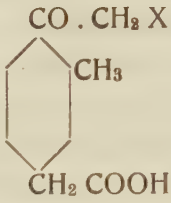
Da ausserdem bei der Oxydation der Bromacetyl-m-tolylessigsäure kein Gemenge von Isomethylphtalsäure (1.2.4.) und Methylterephtalsäure, (1.2.5.) wie bei der Oxydation von Pseudocumol sich bildet, entstehen kann, so bin ich, bestärkt durch die Berichte von Bentley und Perkin der Ueberzeugung, dass meine bei der Oxydation erhaltene Säure identisch mit der Methylterephtalsäure ist. Da die letztere folgendermassen zusammengesetzt ist:



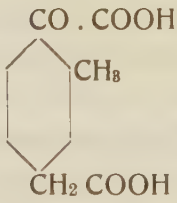
1) Annal. 153, 284; Annal. 148, 12.

so ergibt sich daraus für die Brom- oder Chloracetyl-m-tolylessigsäure und das Nitril folgende Konstitution:





und ebenso für die daraus entstandene Glyoxyl-methylphenylessigsäure:



Experimenteller Teil.

A. Ueber Derivate des p-Xylylcyanids- und der p-Tolylessigsäure.

Darstellung des p-Xylylcyanids.

Da das p-Xylylcyanid im Handel nicht zu haben ist, so versuchte ich nach verschiedenen Methoden dasselbe herzustellen, um die Geeignetste für die Darstellung meines Ausgangsmaterials zu verwenden.

Auf siedendes p-Xylol liess ich Bromdämpfe einwirken, die aus einer berechneten Brommenge entwickelt wurden. Am besten und raschesten geht die Reaktion im Sonnenlicht vor sich und ist nach ungefähr zwei Stunden beendet. Das Reaktionsprodukt bildet nach dem Erkalten eine dicke, schwere Flüssigkeit, die einer Destillation unterworfen wurde. Bei 218—220 ^{0} ging reines p-Xylylbromid über, welches leicht zu einer

weissen Krystallmasse erstarrte. Bei dem Fraktionieren ist grosse Vorsicht geboten, da die Dämpfe des Monobromids die Schleimhäute der Augen und Nase heftig angreifen.

Um ein vollständig reines Produkt zu bekommen, krystallisierte ich es aus Chloroform um und erhielt so ein Xylylbromid vom Schmelzpunkt 31 °. [1]

Nach den Angaben von Radziszewski und und Wispek [2] liess ich nun auf eine alkoholische Lösung des Xylylbromids eine berechnete Menge Cyankalium einwirken und erhitzte das Gemenge einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Wie bei der Darstellung des Benzylcyanids, so destillierte man auch hier den Alkohol ab, wobei ein Rückstand aus zwei Schichten bestehend, hinterblieb, deren obere ölige das Cyanid enthielt, während in der unteren wässerigen Bromkalium nachzuweisen war. Durch Fraktionieren des braunen, stark aromatisch riechenden Oeles erhielt man zwei Destillate, und zwar ging der grösste Teil bei 220—225 ° über, dagegen nur ein kleiner Teil bei 240 - 245 °; der Rest bestand aus einer harzigen Masse. Aus 100 g Bromid erhielt ich 65 g der unreinen Cyanverbindung, davon kamen 52 g auf Fraktion I von 220—225 ° und 7 g auf Fraktion II von 240—245 ° Siedepunkt.

Ich bestimmte auch das spezifische Gewicht der beiden Fraktionen und erzielte folgende Resultate:
Fraktion I Sd. 220—225 ° = 0,97 Sp. G. bei 17 °.
Fraktion II Sd. 240—245 ° = 0,993 „ „ „ 14 °.

1) Berichte 15, 1743.
2) Berichte 18, 1280.

Um den Stickstoffgehalt der Fraktion I zu erfahren, machte ich eine Verbrennung derselben, die folgendes Resultat ergab:

0,25 g Substanz ergaben bei 766 mm Druck und 10 ° C 10,0 ccm entsprechend 8,04 % Stickstoff.

Berechnet: $C_9 H_9 N$ = 131 M. G. = 10,68 % Stickstoff.

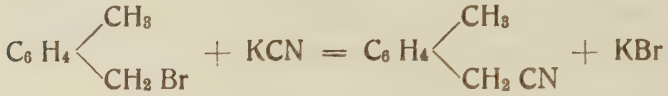
Die Verbindung enthielt also über 2 % zu wenig Stickstoff.

Nach obigen Berichten sollte die reine Cyanverbindung bei 242—243 ° sieden und ein spezifisches Gewicht von 0,992 bei 22 ° besitzen. Fraktion II würde demnach mit diesen Angaben übereinstimmen, doch war der Siedepunkt wie das spezifische Gewicht der Fraktion I viel zu niedrig. Es liess sich auch gleich nachweisen, dass in der letzteren noch unverändertes Bromid vorhanden war. Ich liess nun auf Fraktion I noch einmal Cyankali im Ueberschuss einwirken und erhitzte 12 Stunden am Rückflusskühler, doch hatte ich nicht viel Erfolg damit, denn die Ausbeute an reinem Cyanid wurde kaum besser. Ebenso wenig konnte durch Erhitzen unter Druck eine bessere Einwirkung des Cyankali erzielt werden.

Ein viel reineres Produkt und weit bessere Ausbeuten lieferte die Anwendung ganz reinen Cyankaliums Marke „Kahlbaum", das ich in 80 % Alkohol vollständig in Lösung brachte und derselben eine alkoholische Lösung des p-Xylylbromids zufügte. Es trat sofort starke Erwärmung und reiche Abscheidung von Bromkalium ein. Die Ausbeute betrug dabei ungefähr 60—70 % an reinem p-Xylylcyanid. Letzteres ist eine farblose Flüssigkeit, die bei gewöhnlicher

Temperatur nicht erstarrt, einen Siedepunkt von 240—245 ° zeigt und starken aromatischen Geruch besitzt.

Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:



Einwirkung von Bromacetylbromid auf p-Xylylcyanid.

5 g p-Xylylcyanid wurden in 25 g trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst, mit 10 g Bromacetylbromid versetzt und allmählich unter leichtem Erwärmen bis zum Eintritt der Reaktion 20 g Aluminiumchlorid fein gepulvert in die Lösung eingetragen. Ein weiteres Erwärmen ist unnötig, da beim Eintragen des Aluminiumchlorids so viel Wärme frei wird, dass der Schwefelkohlenstoff in lebhaftes Sieden gerät. Am zweckmässigsten ist es, die Reaktion ohne Anwendung von Wärme im Sonnenlicht auszuführen, da sich sonst leicht zu viele Nebenprodukte bilden und nur harzige Massen erhalten werden. Ausserdem ist für ein gutes Gelingen der Reaktion Voraussetzung, dass sämtliche Gefässe und Materialien vollständig trocken sind, die zur Verwendung kommen.

Ist die Reaktion beendet, was man an dem Aufhören der entweichenden Bromwasserstoffdämpfe beobachten kann, so giesst man den Schwefelkohlenstoff von dem zähen, braunen Reaktionsprodukt ab und trägt letzteres portionsweise in Eiswasser ein, das mit

etwas Salzsäure angesäuert wird. Die Aluminiumdoppelverbindung wird dadurch zersetzt und das sich abscheidende Produkt fest. Es ist eine scharf riechende, die Augen stark reizende gelbe Masse, die nach eintägigem Stehen unter Eiswasser abfiltriert und mit Aether ausgekocht wird. Nach dem Verdunsten des Aethers bleiben warzenförmige Kryställchen zurück, die noch mit öligem Nebenprodukt verunreinigt sind. Um sie davon zu befreien, kocht man sie mit Ligroin aus, worin nur der feste Körper löslich ist und beim Erkalten sich rasch in feinen verfilzten Nädelchen abscheidet, die noch schwach gelblich gefärbt sind. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Ligroin erhält man sie rein weiss. Der Schmelzpunkt liegt bei 75°. Sie sind leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Ligroin.

Die Synthese verläuft in zwei Phasen:

I. $CH_2Br.COBr + AlCl_3 = (CH_2BrCOBr)AlCl_3$

II. $(CH_2BrCOBr)AlCl_3 + C_3H_4\begin{matrix}CH_3\\ \\ CH_2CN\end{matrix} =$

$$HBr + (C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\ COCH_2Br\\ CH_2CN\end{matrix})AlCl_3$$

Durch Wasser wird dann die Aluminiumdoppelverbindung zerlegt, und man erhält das Keton

$$C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\ COCH_2Br\\ CH_2CN\end{matrix} \quad (p)$$

Stickstoffbestimmung.

Angewandte Substanz = 0,1010 g
Gefundene ccm N = 5,0 ccm
Barometerstand = 766 mm
Temperatur = 17 °

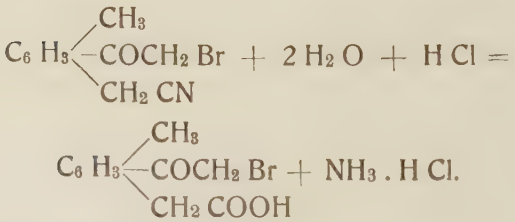
Gefunden:	Berechnet:
	$C_{11} H_{10} NOBr$ = 252 M. G.
5,76 % N	5,55 % N

Brombestimmung.

Angewandte Substanz = 0,1270 g
Gefundene Ag Br = 0,0950 g

Gefunden:	Berechnet:
31,82 % Br	31,74 % Br

Verseifung des Bromacetyl-p-xylylcyanids zur Bromacetyl-p-tolylessigsäure.



0,5 g Substanz wurden mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure 3 Stunden bei 100 ° im geschlossenen Rohr erhitzt. Das Reaktionsprodukt, das in der Salzsäure gelöst war, fiel beim Verdünnen der Lösung mit Wasser als flockiger Niederschlag zum grössten Teil aus; der Rest wurde durch Ausäthern der Flüssigkeit erhalten.

Aus heissem Wasser krystallisierte die Säure in weissen, glänzenden Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 111—112 ° zeigten. Sie sind leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer dagegen in Wasser und Ligroin.

Brombestimmung.

Angewandte Substanz: 0,098 g
Gefundenes Ag Br: 0,068 g

$C_{11} H_{11} O_3 Br = 271$ M. G.

Ber. 29,45 % Br. Gef. 29,52 % Br.

Oxydation des Bromacetyl-p-xylylcyanids.

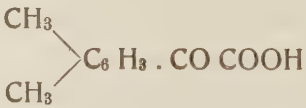
Um die Stellung der Bromacetylgruppe in dieser Verbindung nachzuweisen, machte ich verschiedene Oxydationsversuche mit Kaliumpermanganat und Wasserstoffsuperoxyd oder Natriumsuperoxyd.

Ich löste eine zur Oxydation von 1 g Bromacetyl-p-xylylcyanid berechnete Menge Kaliumpermanganat in destilliertem Wasser auf und erhitzte diese Lösung mit dem Cyanid 2—3 Stunden auf dem Wasserbade, nachdem ich noch zuvor etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt hatte. Nach dem Erkalten filtrierte ich von ausgeschiedenem Braunstein ab und dampfte die wässerige Lösung, die mit Alkohol entfärbt wurde, zur Krystallisation ein. Es schieden sich nach einiger Zeit amorphe Flocken aus, die abfiltriert wurden. Ich versuchte die so erhaltene Säure umzukrystallisieren, jedoch gelang es mir nicht, dieselbe krystallinisch zu

bekommen. Sie fing bei 270° an sich zu zersetzen und sublimierte zum Teil.

Da die Acetylgruppe sehr leicht, die CH_2COOH resp. CH_2CN = Gruppe verhältnismässig leicht durch Kaliumpermanganat in die Carboxylgruppe übergeführt werden, so lag nahe, dass sich eine methylierte Phtalsäure gebildet haben könnte, und ich bin der Meinung, die von Claus und Wollner bei der Oxydation von Acetyl-p-Xylol erhaltene Methylisophtalsäure[1] bekommen zu haben, denn sie teilte mit der letzteren folgende Eigenschaften:

In kaltem Wasser war sie ganz unlöslich, in Alkhol und Aether löste sie sich leicht und schmolz über 300° noch nicht, sondern zersetzte sich unter Bräunung. Da es von Interesse war, auch die aus dem Bromacetyl-p-xylylcyanid entstehende α-Ketonsäure kennen zu lernen, so versuchte ich nach Angaben von Claus dahin zu gelangen. Claus bekam durch teilweise Oxydation des Methyl-p-xylylketons mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung in der Kälte die p-Xylylglyoxylsäure.



Es wird auf diese Weise möglich, nur bis zu einer Ketonsäure, welche den ganzen Kohlenstoffgehalt des Ketons noch unverändert enthält, die Oxydation fortschreiten zu lassen. Ich löste zu diesem Zweck 1—2 g des verseiften Bromacetyl-p-xylylcyanids oder vielmehr der Bromacetyl-p-tolylessigsäure in heissem Wasser

1) Berichte 18, 1857.

auf, liess die Lösung unter häufigem Umschütteln erkalten, so dass sich die Säure in fein verteiltem Zustande abschied, und setzte eine berechnete Menge Kaliumpermanganat in viel destilliertem Wasser gelöst hinzu. Ich verstöpselte die Flasche und liess den Inhalt eine Stunde durch eine Schüttelmaschine kräftig durchschütteln. Nach dem Abfiltrieren von ausgeschiedenem Braunstein zog ich sowohl das Filtrat als auch den Rückstand mit Aether aus, der nach dem Abdampfen ein farbloses Oel hinterliess. Letzteres erhielt ich jedoch in schlechter Ausbeute und stark verunreinigt, so dass ich garnichts damit anfangen konnte.

Für meinen Zweck viel geeigneter erwies sich ein anderes Oxydationsmittel, das Wasserstoffsuperoxyd.

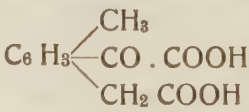
Man ist damit imstande, nur bis zu einer bestimmten Oxydationsstufe zu oxydieren, ohne viel Nebenprodukte zu bekommen und bei der Oxydation der Bromacetyl-p-tolylessigsäure sowie des Chlorderivates hat sich herausgestellt, dass mit verdünntem Wasserstoffsuperoxyd nur bis zur entsprechenden α-Ketonsäure oxydiert werden kann; jedenfalls ist es mir trotz längeren Erhitzens und fortgesetzten Zusatzes von Wasserstoffsuperoxyd nicht gelungen, die Oxydation weiter zu steigern.

0,5 g der Säure löste ich in 3 ccm konzentrierter Natronlauge und fügte zu der sich oft schwach rot färbenden Lösung 2 ccm 30 % Wasserstoffsuperoxyd. Bei leichtem Erwärmen der Lösung beginnt die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxydes sofort und darf anfangs nicht so sehr gesteigert werden, um ein Ueberschäumen zu vermeiden. Am besten erhitzt man die Lösung 3—4

Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler und gibt von Zeit zu Zeit etwas Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge hinzu, wenn die Kohlensäureentwickelung aufgehört hat.

Nach dem Erkalten scheiden sich Flocken aus, die aber auf Zusatz von Salzsäure wieder in Lösung gehen. Ist die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit im Ueberschuss mit Salzsäure versetzt worden, so schüttelt man sie mit Aether aus. Oft scheidet sich die α-Ketonsäure auch schon zum Teil nach dem Erkalten der angesäuerten Lösung aus. Aus Aether krystallisiert sie in schwach gelb gefärbten Wärzchen, die durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser gereinigt in farblosen resp. weissen Nädelchen erhalten werden. Sie schmelzen bei 181 ° und sind leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser und sehr schwer oder fast unlöslich in Benzol und Chloroform.

Die Analyse stimmte sehr gut mit der für die Formel



berechneten α-Ketonsäure überein; sie lässt sich als Glyoxyl-methylphenylessigsäure bezeichnen.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angewandte Substanz = 0,1200 g
Gefundenes CO_2 = 0,2600 g
Gefundenes H_2O = 0,0530 g

Gefunden:	Berechnet:
$C_{11} H_{10} O_5$ = 222 Mol. Gew.	
59,1 % C	59,4 % C
4,9 % H	4,5 % H

Dass die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd wirklich eine α-Ketonsäure ergeben hat, suchte ich auch noch durch die Einwirkung von Phenylhydrazin zu beweisen.

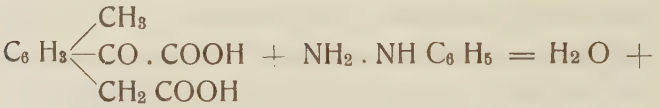
Einwirkung von Phenylhydrazin auf Glyoxyl-p-tolylessigsäure.

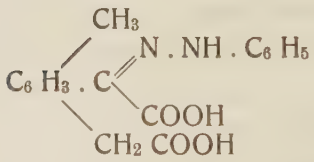
Zu 0,5 g der Säure setzte ich etwas mehr als die berechnete Menge Phenylhydrazin, erwärmte das Gemisch auf dem Wasserbade nach Zugabe einiger Tropfen Essigsäure ganz leicht, bis Lösung erfolgt war. Nach kurzer Zeit erwärmte sich die Lösung von selbst ziemlich stark unter Entwickelung von Wasserdämpfen und erstarrte nach längerem Stehen zu einer gelben Krystallmasse. Um letztere von überschüssigem Phenylhydrazin zu befreien, zog ich sie mit heissem Benzol aus, in dem Phenylhydrazin sich löste, während das Hydrazon ungelöst zurückblieb. Der Rückstand bestand aus einem gelben Pulver und weissen Täfelchen, die bei 68 ° schmolzen und sich als essigsaures Phenylhydrazin erwiesen, das durch Ausziehen mit heissem Chloroform beseitigt wurde. Schliesslich blieb das Hydrazon als weisses krystallinisches Pulver zurück, das sich in Alkohol und Aether leicht, in Ligroin schwer löste und bei 131 ° schmolz.

Bei einem zweiten und dritten Versuch, bei dem ich in ähnlicher Weise verfuhr, entstand nur ganz wenig dieser letzten Verbindung vom Schmelzpunkt 131 °, dagegen in der Hauptsache gelbe, in Natronlauge lösliche

und durch Salzsäure wieder fällbare Nädelchen, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Blasenentwickelung bei 214 ° schmolzen.

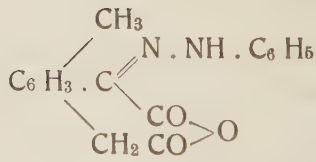
Die Stickstoffbestimmungen beider Verbindungen weichen nur sehr wenig von einander ab, und nach den Angaben von Roser,[1] der die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Ketonsäuren näher untersucht hat, glaube ich, annehmen zu können, dass die weisse krystallinische Verbindung das Anhydrid des Hydrazons ist, während die bräunlich gelben Nädelchen das Hydrazon vorstellen. Die Reaktion des Phenylhydrazins hätte sich demnach nach folgender Gleichung abgespielt:





Schmelzpunkt 214 °

und



Schmelzpunkt 131 °

Stickstoffbestimmung von No. I.

Angewandte Substanz	= 0,1000 g
Gefundene ccm N	= 8,2 ccm
Barometerstand	= 760 mm
Temperatur	= 21 °

1) Berichte 18, 802.

Gefunden:	Berechnet:
$C_{16} H_{16} O_4 N_2 = 312$ M. G.	
9,2 % N	8,9 % N

Stickstoffbestimmung von No. II.

Angewandte Substanz	= 0,122 g
Gefundene ccm N	= 19,0 ccm
Barometerstand	= 764 mm
Temperatur	= 16°

Gefunden:	Berechnet:
$C_{17} H_{14} O_3 N_2 = 294$ M. G.	
8,6 % N	9,5 % N

Calciumsalz der Glyoxyl-p-tolylessigsäure.

$$C_6 H_2 \begin{cases} CH_3 \\ CO \,.\, COO \\ CH_2\, COO \end{cases} Ca + 3\, H_2 O$$

Man erhält das Calciumsalz leicht durch Erhitzen einer wässerigen Lösung dieser Säure mit Calciumcarbonat, wobei lebhafte Kohlensäureentwickelung stattfindet. Aus dem stark eingeengten Filtrat scheidet sich das Calciumsalz als fast weisse harte Schicht ab. Es schmilzt beim Erhitzen im leuchtenden Flämmchen zu einem braunen Oel. In Wasser ist das Salz leicht löslich. Die Calciumbestimmung ergab, dass in ein Molekül Säure ein Molekül Calcium eingetreten ist. Ich nahm zuerst an, dass die beiden Carboxylgruppen o-ständig zu einander sein mussten, da andernfalls eine Bindung der beiden Carboxylgruppen durch Calcium

mir unwahrscheinlich war; jedoch stellte sich dies als Irrtum heraus. Das isophtalsaure Calcium und viele andere derartige Salze bewiesen mir, dass zu einer Bindung der beiden Carboxylgruppen durch eine zweiwertige Base die o-Ständigkeit der ersteren absolut nicht erforderlich ist.

Wasserbestimmung:

Angewandte Substanz = 0,181 g
Wasserverlust = 0,002 g
entsprechend 3 Mol. Krystallwasser.

Calciumbestimmung:

Angewandte getrocknete Substanz = 0,179 g
Gefundenes Calciumoxyd = 0,038 g

Gefunden:	Berechnet:
15,1 % Ca	15,3 % Ca

$C_{11} H_8 O_5 Ca$ = 260 Mol. Gew.

Um die Konstitution der Glyoxyl-methylphenylessigsäure zu erfahren, oxydierte ich dieselbe mit Kaliumpermanganat weiter und hoffte, zu einer bekannten Methyl-phen-dimethylsäure zu gelangen.

Ich löste zu diesem Zweck die α-Ketonsäure in heissem Wasser auf, fügte einige ccm Natronlauge hinzu und versetzte mit einer berechneten Menge Kaliumpermanganat.

Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade filtrierte ich vom ausgeschiedenen Braunstein ab und säuerte mit Salzsäure an. Das Oxydationsprodukt gewann ich durch Ausäthern der Flüssigkeit; es bestand

aus einem Gemisch zweier Säuren, die durch Auskochen mit Wasser getrennt wurden. Der kleinste Teil ging in Lösung und war noch verunreinigte α-Ketonsäure, während der grösste Teil ungelöst zurückblieb und durch nochmaliges Auswaschen mit heissem Wasser gereinigt wurde.

Durch Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge stellte ich fest, dass die in heissem Wasser fast unlösliche Säure eine Dicarbonsäure war.

Titration:

Angewandte Substanz = 0,0915 g
verbrauchte ccm $^1/_{10}$ N. Lauge = 9,0 ccm
2000 ccm $^1/_{10}$ Lauge entsprechen 19,4 g Säure
9,0 „ $^1/_{10}$ „ „ 0,0873 g „

Die Kohlenwasserstoffbestimmung ergab eine methylierte Phtalsäure resp. Methyl-phen-dimethylsäure.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angewandte Substanz = 0,1300 g
Gefundenes H_2O = 0,0500 g
Gefundenes CO_2 = 0,2850 g

Gefunden:		Berechnet:
	= $C_9H_8O_4$ = 180 M. G.	
4,26 % H		4,4 % H
59,8 % C		60,0 % C

Diese Säure bildete ein weisses Pulver, das erst zwischen 320—330 ° schmolz und schon unter-

halb des Schmelzpunktes anfing zu sublimieren. Das Sublimat bestand aus sehr kleinen weissen Kryställchen, die häufchenförmig angeordnet waren; sein Schmelzpunkt wich kaum von dem der ursprünglichen Säure ab. Anhydridbildung trat nicht ein; es war deshalb unwahrscheinlich, dass die beiden Carboxylgruppen o-ständig zu einander waren. In den meisten organischen Lösungsmitteln, ausser Alkohol und Aether, war die Säure unlöslich.

Zur weiteren Kennzeichnung stellte ich das Kalksalz der Säure her, welches ich durch Erhitzen der in Wasser suspendierten Säure mit Calciumcarbonat erhielt. Die heisse, filtrierte Lösung des Salzes musste sehr weit eingedampft werden, da dies Salz in Wasser sehr leicht löslich war. Es schied sich dann als weisse krystallinische Masse ab.

Calciumbestimmung.

Angewandte Substanz = 0,1200 g
(wasserfrei)
Gefundenes Ca O = 0,0300 g

Gefunden: Berechnet:

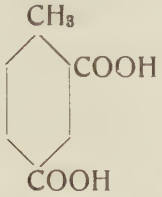
$$C_6H_5\begin{cases}CH_3\\COO\\COO\end{cases}Ca = C_9H_6O_4Ca = 218 \text{ M. G.}$$

18,0 % Ca 18,2 % Ca

Im übrigen zeigte die Säure genau dieselben Eigenschaften wie die von O. Jacobsen aus Isoxylyl-

säure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat hergestellte β-Xylidinsäure.[1]

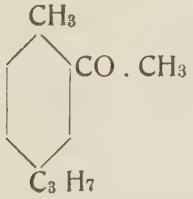
Jacobsen gibt für diese Säure folgende Konstitution an:



welche er durch Ueberführen dieser Verbindung in γ-Oxyisophtalsäure bewies. Ausserdem teilen auch Claus und Wollner mit,[2] dass bei der Oxydation von Methyl-p-Xylylketon mit Kaliumpermanganat, bei der sie, wie schon erwähnt, Xylylglyoxylsäure als Zwischenprodukt erhielten, zwei Säuren entstanden seien, die sich durch Destillation mit Wasserdampf trennen liessen.

Die mit Wasserdampf flüchtige Säure war Isoxylylsäure, während sie die nicht flüchtige Säure als Methylisophtalsäure bezeichneten.

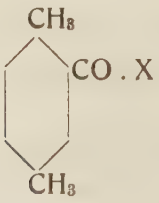
Die letztere bekam Claus[3] auch bei der Oxydation von o-Methyl-p-propyl-acetylbenzol mit Kaliumpermanganat

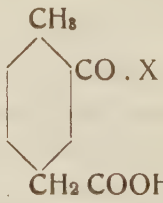


1) Jacobsen, Berichte 14, 2112.
2) Claus und Wollner, Berichte 18, 1858.
3) Berichte 19, 230.

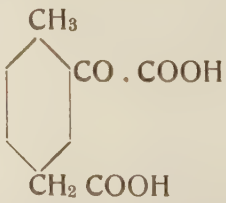
und war der Ueberzeugung, dass sie mit der von Jacobsen dargestellten β-Xylidinsäure identisch ist. Er fand zwar zuerst, dass seine Säure bei 330° noch nicht geschmolzen sei, stellte aber später fest,[1] dass die Schmelzpunktsdifferenz auf die Unzulänglichkeit des Quecksilberthermometers bei der hohen Temperatur zurückzuführen ist.

Bentley und Perkin[2] gewannen die Methylisophtalsäure bei der Oxydation von Pseudocumol mit verdünnter Salpetersäure neben Methylterephtalsäure, die sie durch Ueberführen in die betreffenden Methylate $CH_3 . C_6 H_3 (COO CH_3)_2$ von einander trennen konnten. Auch ihre Angaben über die Eigenschaften der Methylisophtalsäure stimmen mit den meinigen überein, so dass ich mit Sicherheit annehmen kann, die Chlor- resp. Bromacetyl-p-tolylessigsäure zur Methylisophalsäure oxydiert zu haben, wodurch sich folgende Konstitution für die betreffenden Ketone ergibt:



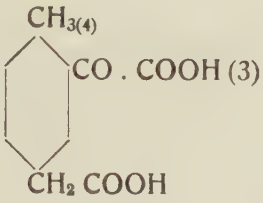


und daher für die daraus entstandene Glyoxyl-methylphenylessigsäure

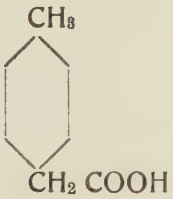


1) J. pr. 42, 509 (1890).
2) Soc. 71, 176.

Man kann sie also als 3-Glyoxyl-4-methyl-phenylessigsäure bezeichnen.



Darstellung der p-Tolylessigsäure.



Nach verschiedenen Versuchen, eine gute ausgiebige und einfache Darstellungsweise dieser Säure zu finden, bin ich schliesslich zu zwei Methoden gelangt, die beide befriedigende Resultate lieferten.

Man kann nach den Angaben von Radziszewski und Wispek[1] das p-Xylylbromid und daraus das p-Xylylcyanid herstellen, wie ich es schon zu Anfang beschrieben habe. Das p-Xylylcyanid lässt sich mit konzentrierter Salzsäure 3—4 Stunden im Rohr erhitzt, leicht zur p-Tolylessigsäure verseifen.

Will man jedoch die unangenehme und meist mit schlechten Ausbeuten verknüpfte Herstellung des Cyanids vermeiden, so kann man direkt aus dem Bromid auch

1) Berichte 15, 1743 und 18, 1280.

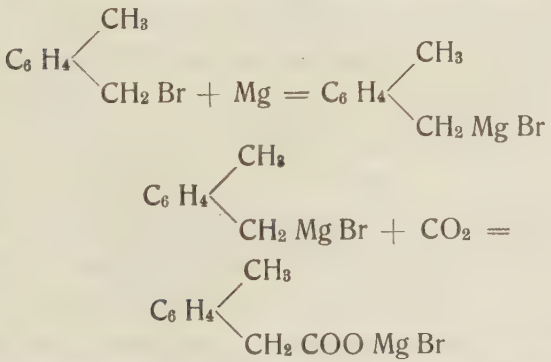
nach der Grignard'schen Synthese die Säure gewinnen, eine Darstellungsweise dieser Säure, wie sie bisher in der Litteratur noch nicht angegeben ist. Ich verfuhr dabei folgendermassen:

Alle zur Verwendung kommenden Gefässe brachte ich zunächst einige Zeit in den Trockenschrank, während ich die Magnesiumspähne in einer Porzellanschale über freier Flamme trocknete, da der Erfolg, wie bei jeder Grignard'schen Synthese, nur bei vollkommener Trockenheit sämtlicher Gefässe und Ingredienzen möglich ist. Unter Zusatz eines Körnchens Jod liess ich nun auf 4 g Magnesiumspähne 40 g trockenes p-Xylylbromid, das in 80 g über Natrium destilliertem Aether gelöst worden war, einwirken. Durch Handwärme wurde die Reaktion in ungefähr 5 Minuten eingeleitet. Sowie der Aether zu sieden anfing, umwickelte ich den Kolben mit einem Tuch, um die Reaktionswärme möglichst auszunutzen. Nach $1^1/_2$—2 Stunden war der grösste Teil des Magnesiums gelöst, und nun wurde die Reaktion durch leichtes Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt, wobei fast alles Magnesium in Lösung ging. Das Ueberführen des Xylyl-Magnesiumbromids in die entsprechende Säure ist mir nicht gleich gelungen. Indem ich zuerst wie bei der Darstellung der Benzoësäure aus Jodbenzol angegeben, 2—3 Stunden unter Kühlung trockene Kohlensäure einleitete, bekam ich nach dem Zersetzen der Magnesiumverbindung mit Wasser und Salzsäure nur Kohlenwasserstoffe und keine Säure, die sich in Natronlauge löste. Durch Ausprobieren fand ich nun, dass man ungefähr acht Tage lang Kohlensäure einleiten muss, um die Anlagerung von

CO_2 zu ermöglichen. Zum Schluss stellte ich sogar den Kolben des Reaktionsgemisches in Wasser von 40—50 ° und leitete noch einige Zeit Kohlensäure ein, bis das Reaktionsprodukt zähflüssig und dick geworden war. Der verdampfende Aether ist dabei zu ergänzen.

Nach dem Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser und Salzsäure schüttelte ich die gebildete p-Tolylessigsäure mit Aether aus. Der Aetherrückstand besteht nicht etwa aus reiner Säure, sondern ist durch andere Reaktionsprodukte verunreinigt, die durch Natronlauge nicht gelöst werden. Aus der Lösung in Natronlauge wird die Säure mit Salzsäure gefällt und durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser in glänzenden, weissen Blättchen erhalten. Die Säure schmolz bei 88—89 ° und war in heissem Wasser leicht, in kaltem dagegen schwer löslich.

Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:

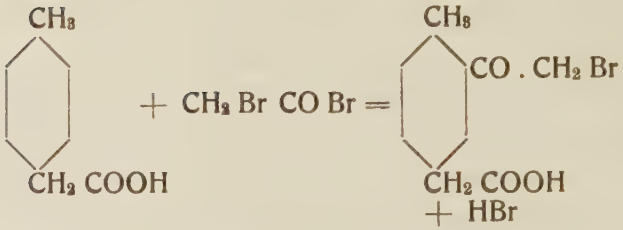


Letzteres wird durch Wasser und Salzsäuse zerlegt.

Um eine Kontrolle für die Richtigkeit des hergestellten Bromacetyl-p-xylylcyanids und der durch Verseifen erhaltenen Bromacetyl-p-tolylessigsäure zu haben, liess ich nun, wie im Nachstehenden beschrieben wird,

Bromacetylbromid auf p-Tolylessigsäure einwirken und erhielt dabei ein Keton, das vollständig identisch mit dem durch Verseifen des Nitriles hervorgegangenen war.

Einwirkung von Bromacetylbromid auf p-Tolylessigsäure.

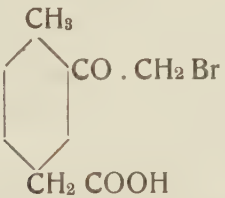


Da die p-Tolylessigsäure sich in Schwefelkohlenstoff löste, so konnte derselbe auch hier als Lösungsmittel bei der Ausführung der Reaktion dienen. Im übrigen wurde genau wie früher angegeben verfahren. Die Gewinnung des reinen Ketons ist hier wesentlich einfacher, weil das Reaktionsprodukt zum grössten Teil in heissem Wasser löslich ist und hieraus die gewünschte Bromacetyl-p-tolylessigsäure leicht krystallisiert. Man hat nur dafür zu sorgen, dass beim Eintragen des Reaktionsproduktes in Eiswasser durch Umrühren eine Ueberhitzung und dadurch hervorgerufene harzige Abscheidung vermieden wird. War die Temperatur nie zu hoch gestiegen, so zeigt sich dies daran, dass sich die Säure in Eiswasser als voluminöser Niederschlag abscheidet, während sie sich sonst immer zu harzigen Klumpen zusammenballt. Aus dem noch unreinen, flockigen Niederschlage wird die Bromacetyl-p-tolylessigsäure durch Ausziehen mit heissem Wasser ge-

wonnen und stellt dann eine rein weisse, in schönen Nadeln krystallisierende Säure dar, die oft zu grossen Büscheln vereinigt sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 111—112°; sie ist sehr leicht in Alkohol und Aether, schwer in Ligroin und Wasser löslich und stimmt vollkommen mit der auf anderem Wege erhaltenen Säure überein.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

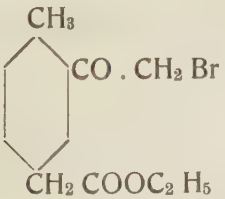
Angewandte Substanz = 0,3120 g
Gefundenes CO_2 = 0,5610 g
Gefundenes H_2O = 0,1200 g



$C_{11} H_{11} O_3 Br$ = 271 Mg.

Gefunden:	Berechnet:
49,06 % C	48,7 %
4,2 % H	4,06 %

Aethylester der Bromacetyl-p-tolylessigsäure.



0,5 g der Säure wurden in absolutem Alkohol gelöst und zwar wurde nur soviel Alkohol verwendet,

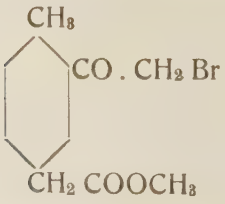
als gerade zur Lösung in der Kälte erforderlich war. In letztere leitete ich ungefähr 1—2 Stunden trockenen Chlorwasserstoff ein, dampfte hierauf den grössten Teil des Alkohols ab und goss den Rückstand in kaltes Wasser, das mit 10% tiger Sodalösung versetzt wurde, um die unveränderte Säure zu binden. Durch Ausschütteln mit Aether entfernte ich den noch öligen Ester aus der wässerigen Flüssigkeit und erhielt nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und dem Verdunsten des Aethers ein schwach gelb gefärbtes, aromatisch riechendes Oel, das einige Zeit auf Eis gestellt, krystallinisch erstarrte. Aus Ligroin gelang es mir, den Ester in schönen durchsichtigen, harten Prismen von ziemlicher Grösse zu bekommen, die bei 35 ° schmolzen. Sie waren leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Ligroin.

Brombestimmung.

Angewandte Substanz = 0,1200 g
Gefundenes Ag Br = 0,0750 g

Gefunden:	Berechnet:
$C_{13} H_{15} O_3 Br$ = 299 M. G.	
26,6 % Br	26,75 % Br

Methylester derselben Säure.



Der Methylester wurde ebenso wie der Aethylester hergestellt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung des Esters im Vacuumexsiccator erstarrte derselbe zu weissen Nadeln, die jedoch nach dem Aufhören der Verdunstungskälte wieder ölig wurden. Nach dem Trocknen stellte ich das Oel auf Eis, wobei es allmählich erstarrte. Aus Ligroin krystallisierte der Ester in feinen weissen Nadeln; ebenso wurde er aus Alkohol in zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten. Sein Schmelzpunkt betrug 45—46 °. Er war leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Ligroin.

Brombestimmung.

Angewandte Substanz = 0,1030 g
Gefundenes Ag Br = 0,0634 g

Gefunden:	Berechnet:
26,21 % Br	26,75 % Br

Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Bromacetyl-p-tolylessigsäure.

Bromacetyl-p-tolylessigsäure wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylhydrazin zusammengerieben, wobei sich das Gemisch ziemlich stark erwärmt, Lösung eintritt und Wasserdämpfe entweichen. Nachdem die Reaktion aufgehört hatte, erwärmte ich noch kurze Zeit auf dem Wasserbade und liess dann erkalten. Es bildete sich eine feste Masse, die durch Erhitzen mit sehr verdünnter Essigsäure vom überschüssigen Phenylhydrazin befreit wurde. Nach wieder-

holtem Auswaschen mit heissem Wasser strich ich die braune harzige Masse auf Ton und trocknete sie im Exsiccator. Sie wurde durch Auflösen in Benzol und Fällen mit Ligroin gereinigt und bildete so ein hellgelbes amorphes Pulver, das an der Luft sich dunkler färbte. Es schmolz unter Aufblähen bei 90—91 ° und löste sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, dagegen nicht in Ligroin und Natronlauge. Da die erhaltene Substanz vollkommen halogenfrei war und ferner sich in Natronlauge nicht löste, so scheint die Einwirkung des Phenylhydrazins nicht nur auf die Bildung eines Hydrazons sich beschränkt, sondern weitgehende Abspaltungen veranlasst zu haben. Eine eingehende Untersuchung darüber stellte ich nicht an.

Einwirkung von Chloracetylchlorid auf p-Xylylcyanid.

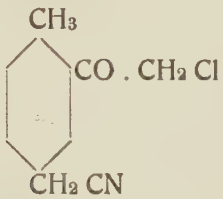
Die Darstellung des Chloracetyl-p-xylylcyanids geschah entsprechend der Bromverbindung. Das Reaktionsprodukt war eine zähe, dunkelbraune Masse von angenehmen, aromatischem Geruch, die, wie alle bisher hergestellten Bromacetylderivate die Augen- und Nasenschleimhäute stark reizte. Die ätherische Lösung war leicht grüngelb fluoreszierend und hinterliess beim Verdunsten gelbe Nadeln, die durch Umkrystallisieren aus Ligroin gereinigt wurden. Zum Schluss krystallisierte man sie noch aus verdünntem Alkohol um und erhielt sehr feine, weisse Nädelchen, die bei 78—79 ° schmolzen. Die Ausbeute beträgt unter günstigen Bedingungen bis 50 %, während bei der Einwirkung der

Säurechloride auf die p-Tolylessigsäure dieselbe auf 60—70 % steigen kann.

Chlorbestimmung.

Angewandte Substanz = 0,1170 g
Gefundenes Ag Cl = 0,0294 g

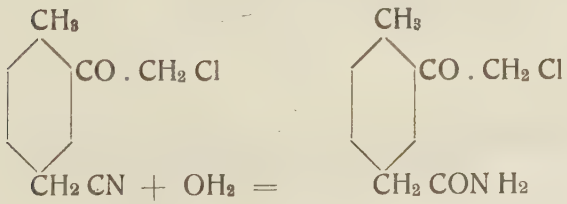
Gefunden: Berechnet:



$C_{11} H_{10} ONCl = 207{,}5$ M. G.

17,5 % Cl 17,1 % Cl

Versuch der Anlagerung von H_2O an Chloracetyl-p-xylylcyanid.



Nach den Angaben von Claisen[1] liess ich zu diesem Zweck das Nitril in rauchender Salzsäure einige Zeit stehen; da sich aber nach mehreren Tagen das Nitril noch nicht gelöst hatte, versuchte ich durch Auf-

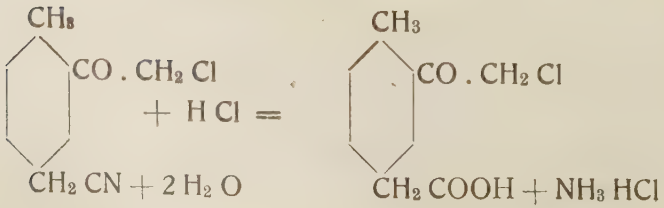
1) Berichte 12, 633.

lösen des Nitrils in Eisessig und Versetzen der Lösung mit konzentrierter Salzsäure dahin zu gelangen. Nach einigen Tagen schieden sich auf Zusatz von Wasser weisse Flocken ab, die abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen wurden. Der Schmelzpunkt lag erst bei 70 °, stieg aber nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin auf 77—78 °, und es stellte sich heraus, dass sich das Nitril absolut nicht verändert hatte.

Auch auf eine dritte Art, durch Erhitzen des Cyanids mit einem Mol. H_2O unter Druck wurde nicht der gewünschte Körper, sondern zum Teil zur Säure verseiftes Cyanid erhalten.

Am geeignetsten erwies sich 33 % Wasserstoffsuperoxyd. Ich erwärmte mit etwas Natronlauge alkalisch gemachtes Wasserstoffsuperoxyd auf 30—40 ° und gab das Cyanid zu, das sich allmählich löste. Ich schüttelte dann die Lösung mit Aether aus und erhielt nach dem Verdunsten desselben feine weisse Nädelchen, die bei 151 ° schmolzen und schwache Chlorreaktion zeigten. Leider hatte ich zu wenig Substanz, um das Amin sicher nachweisen zu können.

Verseifen des Chloracetyl-p-xylylcyanids zur Chloracetyl-p-tolylessigsäure.



Die Verseifung wurde wie früher mit konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 100 ° ausgeführt und war nach 3—4 Stunden beendet. Das Reaktionsprodukt, welches etwas verharzte, war zum grössten Teil in heissem Wasser löslich und krystallisierte daraus in langen, weissen Nadeln, die bei 120 ° schmolzen.

Die Chloracetyl-p-tolylessigsäure war in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Geringe Spuren auf die Haut gebracht, riefen heftiges Brennen hervor und reizten besonders die Schleimhäute sehr stark. Mit Wasserdämpfen ist sie etwas flüchtig; gegen Alkalien ist sie ebenso wie das Bromderivat in der Wärme sehr unbeständig, indem sofort das Halogen herausgelöst wird. Ich werde darauf im Nachstehenden näher eingehen. Durch konzentrierte Salzsäure oder Schwefelsäure wurde sie in der Kälte bei kurzer Einwirkungsdauer nicht verändert. Sie reduziert ammoniakalische Silbernitrat- und Fehling'sche Lösung beim Kochen.

Chlorbestimmung.

Angewandte Substanz = 0,1080 g
Gefundenes Ag Cl = 0,0690 g

Gefunden:		Berechnet:
	$C_{11} H_{11} O_3 Cl$ = 226,5 M. G.	
15,74 % Cl		15,67 % Cl

Einwirkung von Alkalien auf Chlor- resp. Bromacetyl-p-tolylessigsäure.

Wie schon erwähnt, sind beide Säuren sehr empfindlich gegen Alkalien in der Wärme. Ich löste

z. B. eine der Säuren in verdünnter Natronlauge, erhitzte 2—3 Minuten und säuerte nach dem Erkalten mit Salzsäure an. Wie zu erwarten gewesen wäre, schied sich nicht wieder die freie Säure aus, sondern die gelb gefärbte Flüssigkeit blieb klar und enthielt ein gelbes Oel gelöst, das mit Aether ausgeschüttelt wurde. Letzteres war vollkommen halogenfrei und löste sich bei längerem Stehen in Natronlauge wieder auf. Die wässerige, ausgeätherte Flüssigkeit zeigte starke Halogenreaktion, enthielt also Chlor- resp. Bromnatrium.

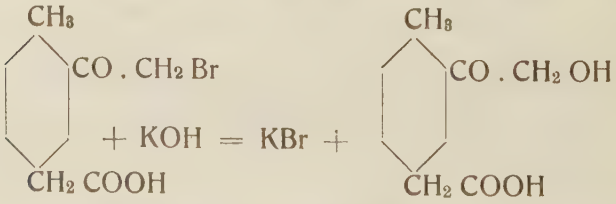
Das rötlich gelbe Oel gab folgende Analyse:

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angewandte Substanz	=	0,1966 g
Gefundenes CO_2	=	0,4100 g
Gefundenes H_2O	=	0,0755 g

Gefunden:
56,89 % C
4,2 % H

Ich vermutete, dass die Bromacetyl-p-tolylessigsäure bei dieser Behandlung in ein Carbinol übergegangen war.



Die Differenz im Kohlenstoffgehalt von ungefähr 5 % ist wahrscheinlich auf Verunreinigung zurückzuführen, da das Oel wegen seiner leichten Zersetzlichkeit nicht fraktioniert werden konnte.

Dasselbe Produkt bekam ich beim Kochen der Säure mit Soda.

Beim Erwärmen der Säure mit Ammoniak wurde diese ebenfalls gespalten und das durch Ausäthern erhaltene Oel war halogenfrei. Es wäre denkbar, dass sich dabei ein Diphenacyl gebildet hätte, was jedoch erst noch untersucht werden müsste.

Anilin wirkt auch halogenentziehend auf beide Säuren ein und liefert nicht das gewünschte Kondensationsprodukt, sondern veranlasst noch andere Umsetzungen. Das Halogen wird quantitativ abgespalten, wie ich durch eine Brombestimmung in dem Filtrat nachweisen konnte.

Brombestimmung.

Angewandte Substanz (Bromacetyl-p-tolylessigsäure) = 0,5300 g

Gefundenes Ag Br = 0,1580 g

Gefunden:	Berechnet:
$C_{11} H_{11} O_3 Br$ = 271 M. G.	
29,81 % Br	29,52 % Br

Ich verfuhr dabei folgendermassen: 1 g der Säure löste ich in Anilin in der Kälte auf und kochte die sich bräunende Lösung 1—2 Minuten. Um das überschüssige Anilin zu entfernen, goss ich die Lösung in verdünnte Salpetersäure, wobei sich eine harzige, grüne Masse abschied, die ich nach dem Erkalten abfiltrierte und in Alkohol löste. In dem Filtrat bestimmte ich mit Silbernitrat das Halogen. Nach dem Verdunsten des Alkohols erhielt ich eine grünlichgelbe, blättrige Masse, die gegen 162° schmolz und aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkrystallisiert

werden konnte, aber nicht das gewünschte Kondensationsprodukt darstellte.

Oxydation der Chloracetyl-p-tolylessigsäure zu 3-Glyoxyl-4-methylphenylessigsäure.

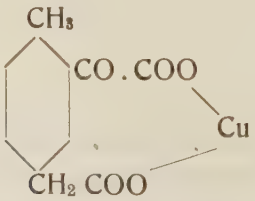
Die Oxydation dieser Säure wurde, wie bei der entsprechenden Bromverbindung geschildert worden ist, mit Wasserstoffsuperoxyd ausgeführt und lieferte auch 3-Glyoxyl-4-methylphenylessigsäure. Ich stellte noch von dieser Säure das Kupfersalz her, das ich durch Sättigen einer wässerigen Lösung der Säure mit Kupferkarbonat und kurzes Erhitzen erhielt. Beim Eindunsten der schwach blau gefärbten Lösung krystallisierte das Kupfersalz in dünnen blaugrünen Blättchen, die bei 220—221 ° unter Zersetzung schmolzen. Das Kupfersalz war in heissem Wasser leicht löslich, es enthielt kein Krystallwasser. Beim Erwärmen des Salzes im Reagenzglas entwichen unter Zersetzung angenehm aromatisch riechende Dämpfe.

Kupferbestimmung.

Angewandte Substanz = 0,1050 g

Gefundenes Cu O = 0,0290 g

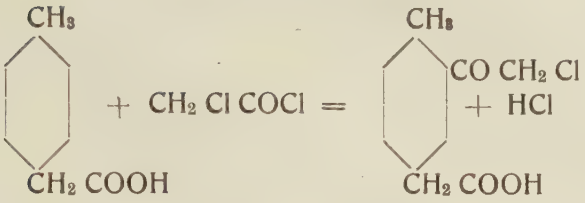
Gefunden: Berechnet:



$C_{11} H_8 O_5 Cu$ = 283,6 M. G.

22,0 % Cu 22,4 % Cu

Einwirkung von Chloracetylchlorid auf p-Tolylessigsäure.



Zur Kontrolle der Chloracetyl-p-tolylessigsäure stellte ich dieselbe auch durch direktes Einwirken von Chloracetylchlorid auf die p-Tolylessigsäure her. Bei der häufigen Darstellung dieser Säure versuchte ich die verschiedensten Modifikationen, deren die Friedel-Crafts'sche Synthese fähig ist. So entfernte ich z. B. den Chlorwasserstoff nicht durch Erhitzen des Reaktionsproduktes auf dem Wasserbade, sondern durch Absaugen im Vacuum, ein Verfahren, dem entschieden der Vorzug gebührt, da hierbei eine Ueberhitzung ausgeschlossen ist. Statt das gepulverte Aluminiumchlorid der Lösung der Säure und des Säurechlorids in Schwefelkohlenstoff hinzuzufügen, liess ich letztere Lösung durch einen Tropftrichter zu dem mit Schwefelkohlenstoff überschichteten Aluminiumchlorid fliessen und war so im Stande, die Einwirkung besser zu regulieren.

Bei trockener Witterung und intensivem Sonnenlicht erhielt ich auf diese Weise Ausbeuten bis zu 70 % der angewandten p-Tolylessigsäure.

Aus heissem Wasser krystallisierte die Chloracetyl-p-tolylessigsäure in sehr schönen oft 2—3 cm langen Nadeln von weissem Glanze. Sie schmolz bei 120°

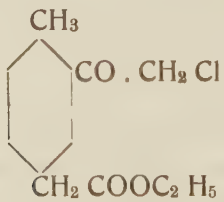
und war vollkommen identisch mit der aus dem Cyanid durch Verseifung hergestellten Säure. Sie war leicht löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und heissem Wasser. Beim Auflösen der Säure in heissem Wasser ist Vorsicht geboten, da sie mit Wasserdämpfen etwas flüchtig ist, und diese dann die Augen- und Nasenschleimhäute heftig reizen.

Chlorbestimmung.

Angewandte Substanz = 0,1140 g
Gefundene Ag Cl = 0,0720 g

Gefunden:	Berechnet:
15,61 % Cl	15,67 % Cl

Aethylester der Chloracetyl-p-tolylessigsäure.



In eine Lösung der Chloracetyl-p-tolylessigsäure in absolutem Alkohol leitete ich eine Stunde lang unter Abkühlen trockenes Salzsäuregas ein und erwärmte die so gesättigte Lösung auf dem Wasserbade, bis aller Chlorwasserstoff entwichen war. Nach dem Abdampfen des Alkohols blieb ein gelbes Oel zurück, welches in einer Kältemischung erstarrte. Um den Ester von den letzten Spuren Salzsäure zu befreien, löste ich ihn

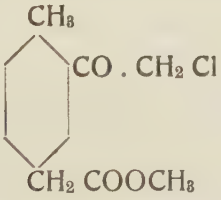
nochmals in Alkohol auf und goss die Lösung in Eiswasser, welches mit etwas Sodalösung versetzt war. Nach einigen Stunden schied sich der Ester krystallinisch aus und konnte abfiltriert und auf Ton getrocknet werden. Er bildete so weisse Nädelchen, die bei 31 ° schmolzen und in Alkohol und Aether leicht löslich waren. Aus Ligroin krystallisierte er in weissen, dicken Warzen. Bei Handwärme schmolz er zu einem aromatisch riechenden Oel.

Chlorbestimmung.

Angewandte Substanz = 0,1120 g
Gefundenes Ag Cl = 0,0620 g

Gefunden:	Berechnet:
	$C_{18} H_{15} O_3 Cl$ = 254 M. G.
13,75 % Cl	13,77 % Cl.

Methylester der Chloracetyl-p-tolylessigsäure.



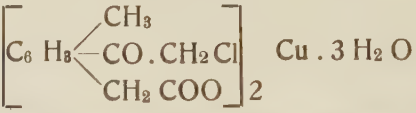
Der Methylester wurde ebenso hergestellt wie der Aethylester. Er ist ein hellgelbes Oel von angenehmen aromatischem Geruch, das gegen 120 ° bei 25 mm Druck siedet. Bei sehr niedriger Temperatur erstarrt es zu einer festen Masse, die aber bei gewöhnlicher Temperatur gleich wieder ölig wird. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich.

Chlorbestimmung.

Angewandte Substanz = 0,1200 g
Gefundenes Ag Cl = 0,0690 g

Gefunden:	Berechnet:
$C_{12} H_{13} O_3 Cl$ = 240 M. G.	
14,16 % Cl	14,6 % Cl

Kupfersalz der Chloracetyl-p-tolylessigsäure.



Bei der Darstellung der Salze der Chloracetyl-p-tolylessigsäure, sofern sie durch Erhitzen der wässerigen Lösung der Säure mit dem betreffenden Carbonat gewonnen werden, ist darauf zu achten, dass man nicht zu stark und nicht zu lange erhitzt, da sonst nur unerquickliche Produkte entstehen. Am besten verfährt man so, dass man die Säure in heissem Wasser löst und eine berechnete Menge Kupfercarbonat zusetzt. Unter Entwickelung von Kohlensäure bildet sich das Kupfersalz, welches durch Einengen der filtrierten Lösung auf dem Wasserbad als dunkelgrüne, sternförmige Nadeln erhalten wird. Sie sind in Wasser leicht, in Alkohol ziemlich löslich und verlieren beim Erhitzen auf 105 ° Krystallwasser. Bei 208 ° schmelzen sie und zersetzen sich gegen 220 °.

Mit Ammoniak versetzt bildet sich das schöne dunkelblaue Kupferammoniumsalz der Säure, welches aber nicht beständig ist und sich rasch zersetzt.

Wasserbestimmung.

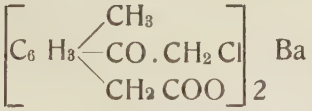
Angewandte Substanz = 0,2100 g
Wasserverlust = 0,0200 g
entsprechend 3 Mol. H_2O.

Kupferbestimmung.

Angewandte Substanz = 0,1900 g
Gefundenes CuO = 0,0300 g

Gefunden:	Berechnet:
$C_{22}H_{20}O_6Cl_2Cu$ = 514 M. G.	
12,2 % Cu	12,5 % Cu

Baryumsalz der Chloracetyl-p-tolylessigsäure.



Je nachdem man die wässerige Lösung der Säure mit Baryumcarbonat oder mit Barytwasser erhitzt, bekommt man 2 verschiedene Baryumsalze.

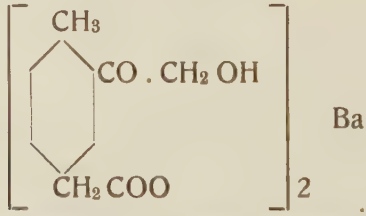
Im ersten Fall, also durch Sättigen der Lösung der Säure mit Baryumcarbonat entsteht ein in heissem Wasser leicht lösliches, hellgelbes, krystallinisches Pulver, das schon bei 75 ° weich wird und beim Glühen am Kupferdraht Halogenreaktion gibt. Auf Zusatz von verdünnter Säure wird Chloracetyl-p-tolylessigsäure abgespalten. Krystallwasser enthielt das Salz nicht; es entsprach der obigen Formel.

Baryumbestimmung I.

Angewandte Substanz = 0,1280 g
Gefundenes $BaSO_4$ = 0,0520 g

Gefunden:	Berechnet:
$C_{22}H_{20}O_6Cl_2Ba$ = 587 M. G.	
23,9 % Ba	23,3 % Ba

Im zweiten Fall durch Erhitzen der Säure mit Barytwasser trat Abspaltung von Chlor ein, und es bildete sich ein halogenfreies Salz, das in heissem Wasser leicht löslich war und daraus in goldgelben Blättchen krystallisierte, die über 300° erhitzt noch nicht schmolzen. Beim Erhitzen der Säure mit Barytwasser hat sich offenbar wieder unter Abspaltung von Chlor ein Carbinol gebildet, sodass die letztere Verbindung das Baryumsalz des Carbinols vorstellen dürfte.



Der Barytgehalt des Salzes entsprach auch dieser Formel.

Baryumbestimmung II.

Angewandte Substanz = 0,1390 g
Gefundenes $BaSO_4$ = 0,0580 g

Gefunden:	Berechnet:
$C_{22}H_{22}O_8Ba$ = 551 M. G.	
24,5 % Ba	24,8 % Ba

Calciumsalz der Chloracetyl-p-tolylessigsäure.

Das Calciumsalz wird ebenso wie die vorhergehenden Salze durch Sättigen der heissen, wässerigen Lösung der Säure mit Calciumcarbonat, Erwärmen bis zum vollständigen Verschwinden der Kohlensäure und Einengen der abfiltrierten Lösung zur Krystallisation erhalten.

Es krystallisiert in feinen, weissen, glänzenden Nädelchen; aus konzentrierter Lösung in dicken hellgelben Wärzchen, die in heissem Wasser löslich sind.

Krystallwasserbestimmung.

Angewandte Substanz = 0,1710 g
Wasserverlust = 0,0130 g
entsprechend 2 Mol. H_2O

Calciumbestimmung.

Angewandte Substanz = 0,1580 g
Gefundenes Ca O = 0,0200 g

Gefunden: Berechnet:

$$\left(C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CO.CH_2Cl\\CH_2COO\end{cases}\right)_2 Ca + 2H_2O$$

$C_{22}H_{20}O_6Cl_2Ca + 2H_2O = 526$ M. G.

8,5 % Ca 7,64 % Ca

Mangansalz der Chloracetyl-p-tolylessigsäure.

$$\left[C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CO.CH_2Cl\\CH_2COO\end{cases}\right]_2 Mn + 8H_2O$$

Eine heisse wässerige Lösung der Säure wird mit Mangancarbonat im Ueberschuss versetzt, nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad abfiltriert und der Krystallisation überlassen. Das Mangansalz ist in Wasser sehr schwer löslich und scheidet sich deshalb rasch beim Erkalten der heissen Lösung in hellgelben Wärzchen aus. Ein längeres Erhitzen ist zu vermeiden, da das Salz sonst leicht klebrig wird. Die Verbindung enthält 8 Moleküle Krystallwasser.

Wasserbestimmung.

Angewandte Substanz = 0,3400 g
Wasserverlust = 0,0400 g
entsprechend 8 Mol. H_2O

Manganbestimmung.

Angewandte Substanz = 0,3300 g
Gefundenes Mn_3O_4 = 0,0400 g

Gefunden:	Berechnet:
$C_{22}H_{20}O_6Cl_2Mn \cdot 8H_2O$ =	650 M. G.
8,7 % Mn	8,46 % Mn

Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Chloracetyl-p-tolylessigsäure.

3 g Chloracetyl-p-tolylessigsäure trug ich in 15 g rauchende Salpetersäure während 10 bis 15 Minuten nach und nach ein, wobei unter starker Erwärmung Lösung der Säure eintrat. Zur weiteren Unterstützung der Reaktion wurde das Reagenzglas mit der nitrierten

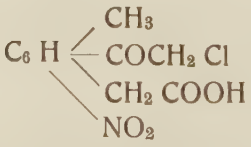
Flüssigkeit einige Minuten in heisses Wasser gestellt. Nachdem die Entwickelung von Stickoxyddämpfen reichlich vor sich gegangen war, wurde die Lösung in Eiswasser gegossen und gut durchgerührt. Sofort schied sich ein gelbgefärbter Körper krystallinisch, bei einigem Stehen auch in Nadeln ab, die abfiltriert und aus heissem Wasser umkrystallisiert wurden. Sie schmolzen bei 144° und waren in Aether, Alkohol und heissem Wasser leicht löslich. Das salpetersaure Filtrat wurde zwei- auch dreimal ausgeäthert, um in Lösung gegangenes Nitroprodukt zu gewinnen. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein gelbgefärbter, fester Rückstand zurück, der aus heissem Wasser sich in kleinen Wärzchen ausschied und sich vom 1. Nitroprodukt durch seine grössere Löslichkeit im Wasser und seinen höheren Schmelzpunkt von 204° (rein 213°) wesentlich unterschied. Es ist nicht zu umgehen, dass in den Aetherauszug auch kleine Mengen des ersten Nitroprodukts vom Schmelzpunkt 144° hineingehen. Die beiden Produkte lassen sich jedoch durch vorsichtiges Auskrystallisieren aus Wasser trennen, eine Methode, die zwar viel Zeit in Anspruch nimmt und die Ausbeuten verringert.

Es gelang mir, dieses zweite Nitroprodukt in grösserer Menge herzustellen, indem ich statt der rauchenden Salpetersäure ein Gemisch von gleichen Teilen Salpetersäure und Schwefelsäure anwandte. Die Reaktion ist lebhafter und ein Erwärmen dabei unnötig. Nach dem sofortigen Eingiessen in Eiswasser resultierte ein gelbes Krystallmehl, das aus heissem Wasser in kleinen hellgelben Nadeln krystallisierte, die auch bei

204 ° schmolzen und nur durch geringe Mengen der ersten Nitroverbindung vom Schmelzpunkt 144 ° verunreinigt waren. Durch vorsichtiges Umkrystallisieren aus Wasser scheidet sich zuerst die erste Nitroverbindung in langen durchsichtigen Nadeln aus, während das höher schmelzende Nitroprodukt in atlasglänzenden, kleinen Nädelchen krystallisiert, und bei 213 ° schmilzt.

Eine Chlorbestimmung der beiden Nitroprodukte ergab, dass das zweite vom Schmelzpunkt 213 ° kein Chlor, das erste vom Schmelzpunkt 144 ° dagegen etwas weniger Chlor als die berechnete Menge enthielt. Hieraus kann man schliessen, dass bei gewöhnlicher, nicht zu starker Nitrierung ein einfacher Nitrokörper entsteht, während bei kräftiger Nitrierung auch eine Oxydation stattfindet, und zwar zeigte die Analyse, dass die Chloracetylgruppe zu CO . COOH oxydiert wurde, was später noch auf andere Weise bewiesen werden konnte.

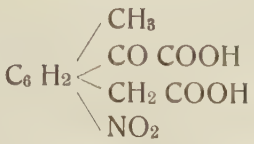
Chlorbestimmung.



Angewandte Substanz = 0,1400 g
Gefundenes Ag Cl = 0,0700 g

Gefunden:	Berechnet:
$C_{11} H_{10} O_5 Cl N$ = 271,5 M. G.	
12,42 % Cl	13,07 % Cl

Kohlenwasserstoffbestimmung der durch Salpetersäure oxydierten und nitrierten Säure.



Angewandte Substanz = 0,1035 g
Gefundenes CO_2 = 0,1895 g
Gefundenes H_2O = 0,0320 g

Gefunden:	Berechnet:
$C_{11} H_9 O_7 N$ = 267 M. G.	
49,1 % C	49,4 % C
3,4 % H	2,3 % H

Oxydation des Nitroproduktes mit Wasserstoffsuperoxyd.

Da ich bei der Oxydation der Chloracetyl-p-tolylessigsäure 3-Glyoxyl-4-methylphenylessigsäure erhielt, so war anzunehmen, dass ich bei der Oxydation der Nitrochloracetyl-p-tolylessigsäure mit Wasserstoffsuperoxyd die entsprechende Nitro-Glyoxyl-methylphenylessigsäure bekommen und diese wiederum mit der durch Salpetersäure oxydierten und nitrierten Chloracetyl-p-tolylessigsäure übereinstimmen musste. In der Tat erhielt ich durch Oxydation der Nitrochloracetyl-p-tolylessigsäure mit Wasserstoffsuperoxyd genau dieselbe Säure wie bei starker Nitrierung mit konzentrierter

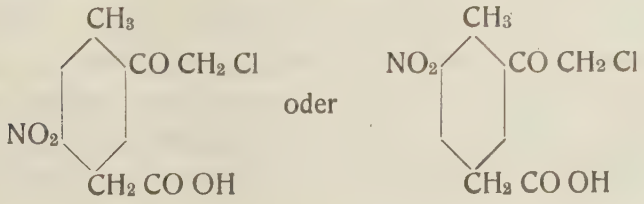
Salpetersäure und Schwefelsäure. Zu diesem Zweck löste ich das Nitroprodukt in Natronlauge auf, gab 33 prozentig. Wasserstoffsuperoxyd im Ueberschuss hinzu und erwärmte eine Stunde auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten säuerte ich mit Salzsäure an, schüttelte mit Aether aus und erhielt gelbe Wärzchen resp. Nädelchen aus der ätherischen Lösung. Diese schmolzen zunächst bei 208°; durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heissem Wasser erhöhte sich der Schmelzpunkt um 5°, und die so gereinigte Säure bildete atlasglänzende Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 213°. Sie waren in Alkohol, heissem Wasser, Aether, Benzol leicht, in Ligroin schwer löslich. Beide Nitroverbindungen lösen sich in Natronlauge leicht auf und färben diese Lösung beim Erhitzen kirschrot. Der Farbstoff lässt sich mit Aether nicht ausschütteln und wird durch Ansäuern der Lösung zerstört.

Die Stellung der Nitrogruppe suchte ich folgendermassen nachzuweisen:

Da seinerzeit von Kunckell und Treutler bei der Einwirkung von Chloracetylchlorid auf p-Acettoluid nachgewiesen worden ist, dass beim Kochen des daraus erhaltenen Reaktionsprodukts mit Natronlauge und darauf folgendes Ansäuern mit Salzsäure ein Indigo entsteht, wenn die Chloracetylgruppe in o-Stellung zur Amidogruppe sich befindet, so konnte man daraus schliessen, dass auch aus der Nitro-chloracetyl-p-Tolylessigsäure durch Reduktion und Kochen der reduzierten Verbindung mit Natronlauge sich ein Indigoderivat bilden müsste, sofern die Voraussetzung, die o-Ständigkeit der Nitrogruppe zum Chlor-

acetylrest, zutreffen sollte. Zu diesem Zweck löste ich 1 g der Nitrosäure in 1,5 g Natronlauge von 40° C. auf und verdünnte mit 5 ccm Wasser. In die kochende Lösung, die sich schön kirschrot gefärbt hatte, trug ich nach und nach 1,6—2 g Zinkstaub und 3 g Natronlauge ein, bis das Reaktionsgemisch farblos geworden war. Sodann goss ich von dem unangegriffenen Zink ab in überschüssige konzentrierte Salzsäure und erwärmte, bis alles Zink in Lösung gegangen war. Nach dem Erkalten schied sich ein weisses krystallinisches Pulver ab, das eine Zeit lang mit Natronlauge erhitzt wurde. Die Lösung enthielt das Natronsalz der Amidosäure. Auch nach längerem Kochen mit konzentrierter Natronlauge schied sich auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure kein Indigo ab.

Ein zweiter Versuch wurde durch Reduktion mit Traubenzucker gemacht, indem ich 4 g Traubenzucker in 50 ccm Wasser löste und mit einer Lösung von 0,5 g Nitrosäure in 1,5 g Natronlauge (35 %) längere Zeit im Wasserbad auf 70—80° erwärmte. Nach dem Erkalten säuerte ich mit Salzsäure an, erhielt aber auch hierbei keinen Indigo. Dadurch war der Beweis erbracht, dass die Nitrogruppe nicht o-ständig zum Säurechloridrest sich befinden konnte und daher nur folgende 2 Stellungen möglich waren.



Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chloracetyl-p-tolylessigsäure.

5 g der vorher im Exsiccator getrockneten Säure wurden mit 10 g fein pulverisiertem und vollständig trockenem Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade am Rückflusskühler eine halbe Stunde erwärmt. Die Reaktion ging unter Entwickelung von Salzsäuredämpfen vor sich. Das Reaktionsprodukt, das wahrscheinlich aus einem Gemisch von Säurechlorid, Dichlorketon und Phosphoroxychlorid bestand, wurde mit Aether ausgezogen. Der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbliebene Rückstand war ein gelbliches Oel von aromatischem Geruch. Da mir nur daran lag, das Dichlorketon, in dem der Sauerstoff der Carbonylgruppe durch 2 Atome Chlor ersetzt ist, zu bekommen, so zersetzte ich die Masse mit Wasser, um das nebenher gebildete Säurechlorid zu zerstören. Nach 12 stündigem Stehen unter Wasser und öfterem Auswaschen blieb eine wachsartige Masse zurück, die sich in Aether löste, aus dem sie in kleinen Kryställchen, die noch etwas verunreinigt waren, krystallisierte. Auf Ton gestrichen und längere Zeit in den Exsiccator gestellt, blieb eine rein weisse, glänzende Krystallmasse zurück, die ich aus heissem Ligroin umkrystallisierte. Bei genauer Betrachtung mit der Lupe konnte ich 2 verschiedene Krystallformen beobachten, nämlich feine, dünne, spitzige Nadeln und stark lichtbrechende breite, flache Nadeln. Der Schmelzpunkt war deshalb ungleichmässig, je nachdem ich mehr vom einen oder andern Produkt erhalten hatte. Es stellte sich heraus, dass noch zum Teil un-

veränderte Chloracetyl-p-tolylessigsäure vorhanden war, die ich durch Ausziehen mit heissem Wasser entfernte, wobei das Dichlorketon als ölige Masse auf dem Wasser schwamm und nicht in Lösung ging. Aus heissem Ligroin krystallisierte es in schönen, stark lichtbrechenden Nadeln vom Schmelzpunkt 101—102°. Es war in Natronlauge leicht löslich, ebenso in Alkohol und Aether, schwerer dagegen in Ligroin und unlöslich in Wasser.

Die Reaktion ging folgendermassen vor sich:

1. $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CO\,.\,CH_2Cl\\CH_2\,CO\,OH\end{cases} + PCl_5 = POCl_3 + C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CCl_2\,.\,CH_2Cl\\CH_2\,CO\,OH\end{cases}$

2. $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CCl_2\,.\,CH_2Cl\\CH_2\,CO\,OH\end{cases} + PCl_5 = POCl_3 + HCl + C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CCl_2\,CH_2\,Cl\\CH_2\,CO\,Cl\end{cases}$

Dieses Säurechlorid zerfällt beim Zersetzen mit Wasser in

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CCl_2\,.\,CH_2Cl\\CH_2\,CO\,OH\end{cases} + HCl$$

Chlorbestimmung.

Angewandte Substanz = 0,0900 g

Gefundenes Ag Cl = 0,1370 g

Gefunden:	Berechnet:
	$C_{11}H_{11}O_2Cl_3 = 281$ M. G.
35,55 % Cl	37,7 % Cl

Benzoat der Chloracetyl-p-tolylessigsäure.

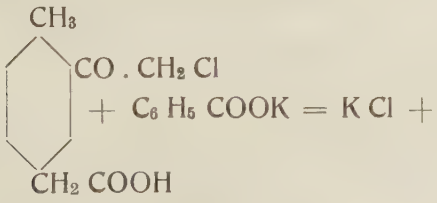
Das Chloratom in der Chloracetylgruppe ist sehr labil, wie schon aus der leichten Elimination durch Alkalien hervorgeht, und so ist es daher auch möglich, dasselbe durch Säurereste zu ersetzen. Bei der Darstellung des Benzoats verfuhr ich folgendermassen:

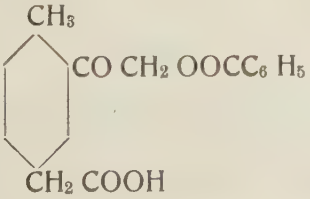
Durch Sättigen einer Kaliumcarbonatlösung mit Benzoesäure erhielt ich Kaliumbenzoat in weissen Blättchen, welches ich zunächst in wenig Wasser auflöste und dann mit einer alkoholischen Lösung der Chloracetyl-p-tolylessigsäure versetzte. Nach vierstündigem Kochen am Rückflusskühler destillierte ich den grössten Teil des Alkohols ab und nahm den Rückstand mit wasserfreiem Aether auf. In Lösung gingen das Benzoat und noch nebenbei gebildete Benzoësäure. Das Benzoat war ausserdem durch nicht umgesetzte Chloracetyl-p-tolylessigsäure verunreinigt, da es, am Kupferdraht geprüft, die Flamme etwas grün färbte. Ich versuchte durch verschiedene Lösungsmittel das Benzoat rein zu erhalten, doch gelang es mir auf diese Weise nicht. Ich hoffte aber durch Anwendung von benzoësaurem Silber ein günstigeres Resultat zu erzielen. Da das Silberbenzoat in absolutem Alkohol verhältnismässig leicht löslich ist, verwandte ich diesen als Lösungsmittel und erhitzte berechnete Mengen Silberbenzoat und Chloracetyl-p-tolylessigsäure bei 100° im geschlossenem Rohr. Das Erhitzen wurde zweimal 24 Stunden fortgesetzt. Nach dem Erkalten und Oeffnen des Rohres wurde von dem abgeschiedenen Chlorsilber abfiltriert und das stark nach Aldehyd riechende Filtrat

in Eiswasser gegossen. Dabei entstand ein käsiger Niederschlag, der aus dem gebildeten Benzoat und benzoësaurem Silber bestand. Durch Behandlung des getrockneten Niederschlags mit Toluol, in dem sich das Benzoat löste, konnte das Silbersalz entfernt werden; von weiteren Verunreinigungen befreite ich es durch Ausziehen mit angesäuertem heissen Wasser, wobei das Benzoat als gelbes Oel zurück blieb und in der Kälte erstarrte. Sein Schmelzpunkt liegt bei 88—89° (uncorr.).

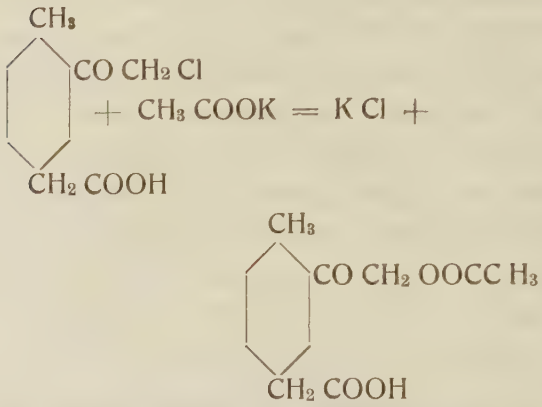
Beim Erhitzen des Benzoats auf einem Uhrglas entwichen Benzoësäuredämpfe, die sich in einem darüber gesetzten Trichterrohr zu feinen Nädelchen kondensierten, während auf dem Uhrglas ein gelbes Oel zurückblieb. Zu einer vollständigen Analyse hatte ich leider nicht genügend Substanz.

Die Kondensation der Chloracetyl-p-tolylessigsäure mit Kalium- resp. Silberbenzoat muss sich nach folgender Gleichung abgespielt haben:





Acetat der Chloracetyl-p-tolylessigsäure.



Das Acetat wurde in ähnlicher Weise wie das Benzoat hergestellt, indem ich eine konzentrierte Lösung von essigsaurem Kali mit der Chloracetyl-p-tolylessigsäure kochte. Es tritt zuerst vollständig klare Lösung ein, kurze Zeit darauf trübt sich die Lösung, wahrscheinlich infolge von Abscheidung von Chlorkalium. Nach dem Erkalten goss ich das Gemenge in absoluten Alkohol und filtrierte von dem Niederschlag ab, der aus überschüssigem essigsaurem Kali und Chlorkali bestand. Das alkoholische Filtrat wurde zur Trockne eingedunstet und der Rückstand mit heissem Wasser ausgezogen, um unveränderte Chloracetyl-p-Tolylessigsäure und andere Nebenprodukte zu entfernen. Es blieb dann ein klares, hellgelbes Oel zurück, das, im Exsiccator getrocknet, schwer fest wurde. Erhitzt man dagegen die Säure mit der konzentrierten Kaliumacetatlösung nur kurze Zeit im Wasserbad und schüttelt das Reaktionsprodukt mit Aether aus, so bleibt nach dem Verdunsten des letzteren

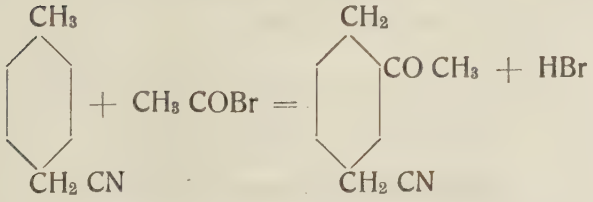
ein Rückstand, der zum grössten Teil sich in heissem mit etwas Alkohol versetzten Wasser löst. Durch langsames Auskrystallisieren erhält man das Acetat in harten, farblosen, tafelartigen Krystallen, die, durch nochmaliges Umkrystallisieren von anhaftendem Oel befreit, in schönen breiten Nadeln ausgeschieden wurden. Der Schmelzpunkt lag erst bei 84—85 ° und stieg nach dem Umkrystallisieren auf 98—99 °. Die Substanz löste sich in Alkohol und Aether leicht, in heissem Wasser weniger.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angewandte Substanz = 0,1350 g
Gefundenes H_2O = 0,0632 g
Gefundenes CO_2 = 0,3100 g

Gefunden:	Berechnet:
$C_{13}H_{14}O_5$ = 250 M. G.	
62,62 % C	62,4 % C
5,2 % H	5,6 % H

Einwirkung von Acetylchlorid oder Bromid auf p-Xylylcyanid.



Die Reaktion, die nach den bekannten Methoden ausgeführt wurde, ging sehr lebhaft vor sich und war

nach einer Stunde beendigt. Das Reaktionsprodukt war eine dunkelbraune, harzige Masse, die mit Aether ausgekocht wurde. Die ätherische Lösung hinterliess ein bräunlichgelbes Oel, das einen an Asa foetida erinnernden Geruch besass und durch fraktionierte Destillation im Vacuum gereinigt wurde. Es siedete unter 10 mm Druck bei 185 ° und war frisch destilliert von hellgelber Farbe. In Chloroform, Alkohol, Aether war das Oel leicht löslich, konnte aber aus keinem dieser Lösungsmittel fest erhalten werden.

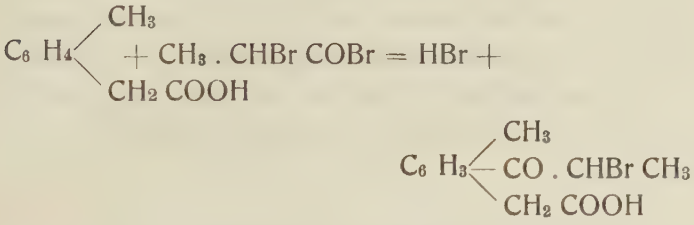
Während die Halogenacetylkondensationsprodukte leicht fest erhalten wurden, so war dies beim Acetyl-xylylcyanid und der Acetyl-tolylessigsäure nicht der Fall. Durch Verseifen des Acetyl-p-xylylcyanids mit konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohr erhielt ich nach 3stündigem Erhitzen auf 100 ° beim Verdünnen des Rohrinhaltes mit Wasser ein gelbes Oel, das mit Aether ausgeschüttelt wurde. Es war in Natronlauge löslich und konnte daraus mit Salzsäure wieder abgeschieden werden; das Nitril war daher zur Säure verseift worden. Letztere stellte ich auch durch direkte Einwirkung von Acetylchlorid auf p-Tolylessigsäure her und erhielt genau dasselbe ölige Produkt wie durch Verseifen des Nitriles. Die Ausbeute ist bei beiden Verbindungen ziemlich schlecht.

Kohlenwasserstoffbestimmung des Acetyl-p-xylylcyanids.

Angewandte Substanz = 0,1760 g
Gefundenes H_2O = 0,1060 g
Gefundenes CO_2 = 0,4900 g

Gefunden:	Berechnet:
$C_{11}H_{11}ON = 173$ M. G.	
75,92 % C	76,3 % C
6,6 % H	6,35 % H

Einwirkung von α-Brompropionylbromid auf p-Tolylessigsäure.



In einen Erlenmeyerkolben von 200 g Inhalt brachte ich 20 g fein gepulvertes und getrocknetes Alumiumchlorid und überschichtete dasselbe mit Schwefelkohlenstoff. Hierauf liess ich tropfenweise eine Lösung von 5 g α-Brompropionylbromid und 5 g p-Tolylessigsäure in Schwefelkohlenstoff fliessen. Es trat sofort heftige Reaktion ein, die nach etwa $^3/_4$ Stunden beendet war. Zur vollständigen Entfernung des Bromwasserstoffs stellte ich den Kolben in Wasser von 50—60° und schüttelte öfters um. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs trug ich das zähe, rötlich braune Reaktionsprodukt portionsweise in Eiswasser ein und rührte dabei gut um. Die Zersetzung der Aluminium-Doppelverbindung ging sehr leicht vor sich und nach kurzer Zeit hatte sich ein weisser, flockiger Niederschlag abgeschieden, der mit Salzsäure angesäuert wurde und

einen Tag lang stehen blieb. Aus heissem Wasser krystallisierte die Verbindung in breiten flachen Nadeln, die nur um einige Grade niedriger schmolzen als die p-Tolylessigsäure, jedoch starke Halogenreaktion zeigten. Die geringe Schmelzpunktsdifferenz veranlasste mich, auf den erhaltenen Körper nochmals Brompropionylbromid in der gleichen Weise einwirken zu lassen. Eine ordentliche Reaktion trat nicht mehr ein und ich erhielt genau dasselbe Produkt wieder, für dessen richtige Zusammensetzung eine Brombestimmung sprach. Die Brompropionyl-p-tolylessigsäure war in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich und schmolz bei 86—87°, also nur 3° niedriger als die p-Tolylessigsäure.

Brombestimmung.

Angewandte Substanz = 0,1150 g
Gefundenes Ag Br = 0,0750 g

Gefunden:	Berechnet:
$C_{12} H_{13} O_3 Br = 285$ M. G.	
27,73 % Br	28,0 % Br

Calciumsalz der Brompropionyl-p-tolylessigsäure.

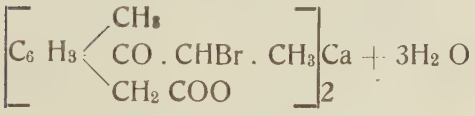
0,5 g der Säure löste ich in heissem Wasser auf und gab zu dieser Lösung Calciumcarbonat im Ueberschuss. Zum vollständigen Austreiben der entweichenden Kohlensäure erhitzte ich ganz kurz über freier Flamme und filtrierte die siedend heisse Lösung ab. Beim Erkalten schied sich rasch das Kalksalz

aus, welches nur in siedendem Wasser löslich ist. Es krystallisiert in feinen, weissen atlasglänzenden Nädelchen, die gegen 200° schmolzen und 3 Moleküle Krystallwasser enthielten.

Krystallwasserbestimmung.

Angewandte Substanz = 0,1250 g
Wasserverlust = 0,0110 g
entsprechend 3 Mol. H_2O.

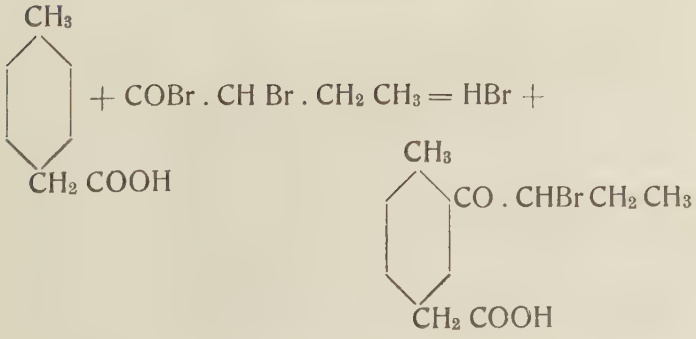
Calciumbestimmung.



$C_{24} H_{24} O_6 Br_3 Ca + 3H_2O$ = 662 M. G.
Angewandte Substanz = 0,1140 g
Gefundenes CaO = 0,0100 g

Gefunden:	Berechnet:
6,2 % Ca	6,04 % Ca.

Einwirkung von α-Brombutyrylbromid auf p-Tolylessigsäure.



Bei der Darstellung der α-Brombutyryl-p-tolylessigsäure verfuhr ich in derselben Weise. Das Reaktionsprodukt war fest und löste sich in siedendem Wasser bis auf einen kleinen Rückstand auf. Es krystallisierte hieraus in langen weissen, spitzigen Nadeln, die bei 82—83° schmolzen. In Alkohol, Aether und heissem Wasser ist das Produkt leicht löslich. Die Verbindung reizt wie die vorige die Schleimhäute stark.

Brombestimmung.

Angewandte Substanz = 0,1340 g
Gefundenes Ag Br = 0,0840 g

Gefunden:	Berechnet:
	$C_{13} H_{15} O_3 Br = 299$ M. G.
26,6 % Br	26,7 % Br.

Kupfersalz der Brombutyryl-p-tolylessigsäure.

$$\left[C_6 H_3 \begin{cases} CH_3 \\ CO \,.\, CHBr \,.\, CH_2 \,.\, CH_3 \\ CH_2\, COO \end{cases}\right]_2 Cu + 3H_2 O$$

Das Kupferzalz erhielt ich durch Erhitzen einer wässerigen Lösung der Säure mit Kupfercarbonat, Abfiltrieren und Einengen zur Krystallisation. Es schied sich als blaugrünes Pulver aus, welches sich in Wasser schwer, in Alkohol verhältnismässig leicht löste. Sein Schmelzpunkt lag bei 190°, gegen 210° trat Zersetzung ein, dabei färbte es sich erst weiss, gelb, dann braun. Das Salz enthielt 3 Mol. Krystallwasser.

Krystallwasserbestimmung.

Angewandte Substanz = 0,1905 g
Wasserverlust = 0,0210 g
entsprechend 3 Mol. H_2O

Kupferbestimmung.

Angewandte Substanz = 0,1690 g
Gefundenes CuO = 0,0250 g

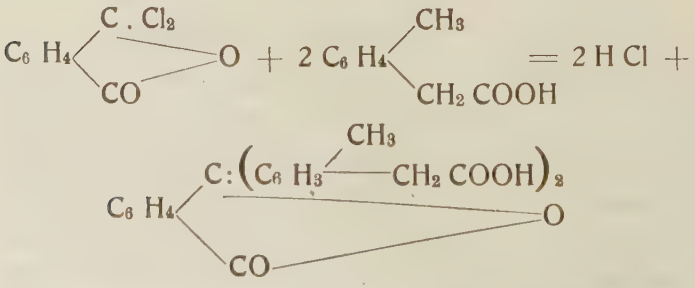
Gefunden:		Berechnet:
$C_{28}H_{30}O_6Cu + 3H_2O$	=	555,6 M. G.
11,8 % Cu		11,1 % Cu

Einwirkung von Phtalylchlorid auf p-Tolylessigsäure.

Auf 3,5 g p-Tolylessigsäure liess ich nach der gewöhnlichen Methode 2 g Phtalylchlorid und 10 g Aluminiumchlorid in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff einwirken. Die Reaktion ging leicht vor sich unter reichlicher Salzsäureentwickelung. Beim Eintragen des Reaktionsproduktes in Eiswasser machte sich ein sehr scharfer, die Augen und die Haut reizender Geruch bemerkbar, und nach eintägigem Stehen hatte sich eine rosa gefärbte zähe Masse abgeschieden, welche mit Aether ausgekocht wurde. Der Aetherrückstand bestand aus einem gelbroten Oel, das nach dem Auskochen mit Wasser, in dem es unlöslich war, vollkommen hell wurde. Beim Fraktionieren im Vacuum ging bei 125—130° und 20 mm Druck ein schwach gelbgefärbtes Oel über, das in der Kälte bald

zu schönen langen harten Nadeln erstarrte. Diese wurden durch Umkrystallisieren aus Aether vom anhaftenden Oel vollständig befreit und rein weiss erhalten. Sie besassen scharfen, brennenden Geruch und schmolzen bei 118—119°. Geringe Mengen von Verunreinigungen genügen, um den Körper nicht krystallisieren zu lassen, denn das vor der Fraktion erhaltene Oel war aus keinem der gewöhnlichen Lösungsmittel krystallinisch zu erhalten.

Um sicher zu gehen, dass es sich nicht um ein Einwirkungsprodukt des Phtalylchlorids auf Aluminiumchlorid handelte, liess ich unter den gleichen Bedingungen auch die beiden letzteren ohne Zusatz der p-Tolylessigsäure aufeinander einwirken. Dabei trat aber absolut keine Reaktion ein, trotzdem ich bis zum Sieden des Schwefelkohlenstoffs erhitzte. Eine Reaktion in diesem Sinn war also ausgeschlossen, und es war sehr wahrscheinlich, da auch kein Halogen mehr vorhanden war, dass die beiden Chloratome des Phtalylchlorids durch 2 Moleküle Tolylessigsäure unter Austritt von 2 Mol. Salzsäure nach folgender Gleichung ersetzt worden sind:



Die Analyse bestätigte auch diese Annahme.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

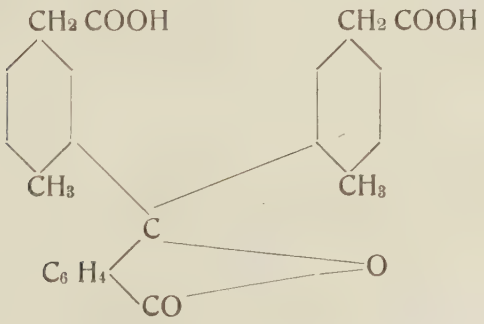
Angewandte Substanz = 0,1140 g

Gefundenes CO_2 = 0,2990 g

Gefundenes H_2O = 0,0560 g

Gefunden:	Berechnet:
$C_{26} H_{22} O_6$ = 430 M. G.	
71,5 % C	72,5 % C
5,4 % H	5,1 % H

Wenn sich der Phtalylrest ebenso stellt wie der Acetyl- und Chloracetylrest, so ist die Konstitutionsformel für die Phtalyl-p-tolylessigsäure folgende:



Beim Kochen der Phtalyl-p-tolylessigsäure mit konzentrierter Salzsäure spaltet sich p-Tolylessigsäure ab, die sich nach dem Erkalten in dünnen Blättchen abscheidet.

Darstellung des p-Xylylencyanids.

Nach den Angaben von Radziszewski und Wiespek[1] liess ich zwei Moleküle Brom auf 1 Molekül p-Xylol unter Erwärmen der Flüssigkeit einwirken. Da das p-Xylylenbromid leicht fest wird, setzt man das Erwärmen bis zum Ende der Reaktion fort. Nach dem Erkalten erstarrt es zu einer festen Masse und wird aus Chloroform umkrystallisiert. Es zeigte in reinem Zustand einen Schmelzpunkt von 140°. Zur Ueberführung in das Cyanid wurde es mit der berechneten Menge reinem Cyankali (Marke Kahlbaum) in alkoholischer Lösung 24 Stunden erhitzt. Es schied sich dabei reichlich Bromkalium aus, von dem die alkoholische Lösung nach dem Erkalten abgegossen und der Alkohol abdestilliert werden musste. Der Rückstand bestand aus einem festen, weissen Körper, der in Alkohol, Aether und Wasser unlöslich war und einem gelben Oel, das mit Aether aufgenommnn wurde. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein Oel zurück, welches beim Abkühlen leicht erstarrte. Nach dem Abpressen und Auswaschen mit Wasser löste ich die Krystalle in Alkohol, zug die Alkohollösung mit Aether aus, wobei Verunreinigungen ausfielen und liess dann auskrystallisieren. Die Ausbeute war ziemlich schlecht.

1) Berichte 14, 1744; Berichte 18, 1277.

Aus Alkohol krystallisierte das p-Xylylencyanid in feinen langen Prismen, die bei 96—98° schmolzen.

Einwirkung von Chloracetylchlorid auf p-Xylylencyanid.

Das Reaktionsprodukt, das ich auf die bekannte Weise darstellte, erstarrte in Eiswasser zu einer gelben Masse, die aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Aus dieser Lösung krystallisierten feine lange Prismen, die bei 95° schmolzen. Da der Schmelzpunkt fast mit dem des Ausgangskörpers übereinstimmte, ferner eine Halogenreaktion beim Glühen am Kupferdraht absolut nicht eintrat und die für die Halogenacetylverbindungen charakteristischen scharfen und die Schleimhäute stark reizende Eigenschaften fehlten, so war es zweifellos sicher, dass unverändertes p-Xylylencyanid vorlag und keine Reaktion eingetreten war. Die Einwirkung der Säurechloride auf die Xylylenverbindungen scheint hienach auszubleiben.

Einwirkung von Dichloracetylchlorid auf p-Tolylessigsäure.

Ich liess nach öfters beschriebener Weise 5 g Dichloracetylchlorid auf 5 g p-Tolylessigsäure einwirken. Das Alumimiumchlorid wurde innerhalb 15 Minuten eingetragen und die Temperatur nicht über 35—40° gesteigert. Die Reaktion schien ganz gut vor sich zu gehen und beim Eingiessen des entstandenen, zähen Produktes in

Eiswasser schied sich ein schwach gefärbtes Oel ab. Ich extrahierte dasselbe mit Aether, verdunstete denselben nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und erhielt so ein Oel, welches einer fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Bei 102—105° unter 20 mm Druck fing das Oel an zu sieden, und es destellierte ein fast farbloses Oel, das sofort zum Teil in Form von weissen Nadeln erstarrte. Auf Ton gestrichen zeigten dieselben nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 80—81°. Der grösste Teil der öligen Substanz blieb im Fraktionskölbchen zurück und siedete erst gegen 160° wobei aber Zersetzung eintrat. Es wurde durch die Analyse festgestellt, dass der feste Körper vom Schmelzpunkt 80—81° nur verunreinigte p-Tolylessigsäure war. Da aber das ursprünglich erhaltene ölige Produkt stark halogenhaltig war, so wird wahrscheinlich der bei der Fraktion sich zersetzende Teil aus der Dichlorverbindung bestanden haben. Einen zweiten Versuch habe ich bei der entsprechenden m-Verbindung angestellt; aber auch da war es mir nicht möglich, die Verbindung unzersetzt zu fraktionieren.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf p-Tolylessigsäure.

5 g p-Tolylessigsäure löste ich in Schwefelkohlenstoff, gab 10 g Benzoylchlorid zu und versetzte unter Umschütteln mit gepulvertem Aluminiumchlorid. Die Reaktion ging lebhaft vor statten, so dass ein nachträgliches Erwärmen unnötig erschien. Durch Absaugen unter Druck wurde das Reaktionsprodukt von Salzsäuregas befreit und hierauf in angesäuertes Eiswasser

gegossen. Es schied sich dabei eine krystallinische, hellgelbe feste Masse ab, die nach Benzaldehyd roch, der sich als Nebenprodukt auch zu bilden schien. Die krystallinische Masse löste sich bis auf einen geringen Teil in heissem Wasser auf und krystallisierte daraus in schönen, weissen Nadeln, die bei 120° schmolzen. Bei näherer Untersuchung stellte es sich leider heraus, dass der Körper aus reiner Benzoesäure bestand, die die entsprechenden Reaktionen gab. Die Verbindung sublimierte sehr leicht, ihre Dämpfe reizten die Schleimhäute stark, kurzum, die Benzoesäure war mit Bestimmtheit nachgewiesen.

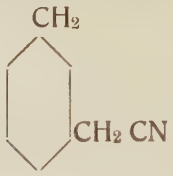
Da wirklich beim Eintragen von Aluminiumchlorid in die Lösung der Säure und Benzoylchlorid starke Reaktion eingetreten war, so glaube ich, dass das Reaktionsprodukt die zu erwartende Benzoyl-p-tolylessigsäure wohl enthielt, jedoch beim Zersetzen der Aluminiumdoppelverbindung auch eine Spaltung der Benzoyl-p-tolylessigsäure in Benzoesäure und p-Tolylessigsäure eintrat.

Auch den geringen Teil des Reaktionsproduktes, der beim Ausziehen mit heissem Wasser nicht in Lösung ging und als zähe Masse zurückblieb, untersuchte ich näher, indem ich zunächst ihn in Aether auflöste. Er blieb dann als gelbes Oel zurück, das sich sehr leicht beim Erhitzen zersetzte; um dieses Produkt zu indentifizieren, nitrierte ich dasselbe mit konzentrierte Salpetersäure. Nach Beendigung der Reaktion goss ich die salpetersaure Lösung des Nitroproduktes in kaltes Wasser, worin es sich als feste gelbliche Masse abschied. Ich wollte dieselbe in heissem Wasser lösen und um-

krystallisieren, dabei trat aber leider Zersetzung ein, indem sich Benzoesäure abspaltete. Jedenfalls ist durch die sehr leichte Abspaltung von Benzoesäure eine Reindarstellung des Reaktionsproduktes kaum möglich.

B. m-Reihe. Einwirkung von Säurechloriden auf m-Xylylderivate.

Darstellung des m-Xylylcyanids.



Das m-Tolylacetonitril [1] oder auch m-Xylylcyanid genannt, wurde auf ähnliche [2] Weise hergestellt wie die entsprechende p-Verbindung.

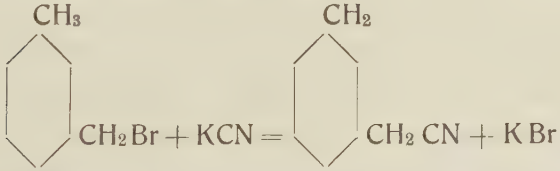
Auf siedendes m-Xylol liess ich eine berechnete Menge Brom einwirken, wobei in der Hauptsache die Monobromverbindung entstand und nur wenig Dibromprodukt sich bildete, während letzteres beim Bromieren der p-Verbindung in grösserer Menge auftritt. Das m-Xylylbromid ist eine helle, lichtbrechende Flüssigkeit, die sich an der Luft bald bräunt und selbst durch Abkühlen nicht fest wird. Es wurde durch fraktionierte Destillation gereinigt; der Siedepunkt lag bei 215° C. Das Fraktionieren geht am besten im luftverdünnten Raum vor sich. Die Dämpfe des m-Xylylbromids reizen die Augen heftig zum Tränen.

1) Radziszewski und Wispek Bd. 15, 1746 und 18, 1282
2) Ladenburg XIII. 297.

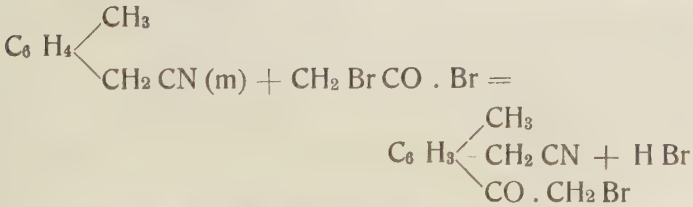
Bei der weiteren Umarbeitung des Bromids zum Cyanid muss man etwas anders verfahren wie bei der p-Verbindung, da sonst die Ausbeute an Nitril sehr schlecht wird. Man löst das Bromid in Alkohol und gibt es in kleinen Portionen zu einer alkoholischen Cyankalilösung (Cyankali Marke „Kahlbaum“) und erhitzt das Gemenge ungefähr 4—5 Stunden auf dem Wasserbad. Die Ausbeute an reinem Cyanid war gut, besser als bei der p-Verbindung und betrug gegen 85 % der theoretischen Menge. Das m-Xylylcyanid ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die gegen 240° C siedet.

Sie wurde auch bei 10 mm Druck fraktioniert und ging bei 115—118° C über.

Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:



Einwirkung von Bromacetylbromid auf m-Xylylcyanid.



20 g Bromacetylbromid und 10 g m-Xylylcyanid löste ich in 20—30 g Schwefelkohlenstoff und liess diese Lösung tropfenweise durch einen Scheidetrichter auf fein gepulvertes, trockenes Aluminiumchlorid, das mit Schwefelkohlenstoff überschichtet war, fliessen. Die

Reaktion trat sofort ein; es entwich Bromwasserstoff und der Schwefelkohlenstoff begann zu sieden. Nachdem die Einwirkung aufgehört hatte, stellte ich den Kolben in warmes Wasser von 60° und entfernte den übrigen Bromwasserstoff und Schwefelkohlenstoff durch Absaugen mit der Wasserstrahlpumpe. Das zähe, scharfriechende Reaktionsprodukt wurde mit Aether ausgekocht und mit Tierkohle geklärt. Beim Verdunsten des Aethers schieden sich zwei Produkte ab: a) Zu Büscheln vereinigte Nadeln und b) eine ölige Substanz. Ich versuchte mit verschiedenen Lösungsmitteln eine Trennung der beiden Körper herbeizuführen, bis es gelang, durch Auskochen mit Ligroin und fraktioniertes Abscheiden jedes der beiden Produkte für sich zu gewinnen. Es scheiden sich nämlich aus der heissen Lösung zuerst feine verfilzte, gelbe Nädelchen ab, von denen die Ligroinlösung abgegossen wurde. Die Nädelchen wurden aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und schliesslich rein weiss erhalten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 90° C. Bei längerem Stehen der Ligroinlösung schied sich ausserdem noch ein hellgelbes Oel am Rande der Krystallisierschale aus, das allmählich zu langen, harten, spiessigen Nadeln erstarrte, die in Büscheln angeordnet waren. Dieselben besitzen einen um 30° niedrigeren Schmelzpunkt und sind in Alkohol und Aether löslich.

Brom- und Stickstoffbestimmungen der beiden Produkte haben ergeben, dass der Brom- und Stickstoffgehalt der ersten Verbindung vom Schmelzpunkt 90° mit der für das Bromacetyl-m-xylylcyanid berechneten Menge übereinstimmt, während die andere Verbindung

um 3% zuviel Brom enthielt. Es ist mir auch auf die gewöhnliche Weise nicht gelungen, den letzteren Körper zu verseifen, während der erstere glatt zur Bromacetyl-m-tolylessigsäure verseift wurde und daher als Bromacetyl-m-xylylcyanid gekennzeichnet war. Das Nebendrodukt, das bei 60° schmolz, wurde bei der entsprechenden Chlorverbindung später näher untersucht.

Brombestimmung des Bromacetyl-m-xylylcyanids vom Schmelzpunkt 90°.

Angewandte Substanz = 0,1090 g
Gefundenes Ag Br = 0,0820 g

Gefunden:	Berechnet:
	$C_{11} H_{10} ON Br = 252$ M. G.
32,1 % Br.	31,75 % Br.

Stickstoffbestimmung derselben Verbindung.

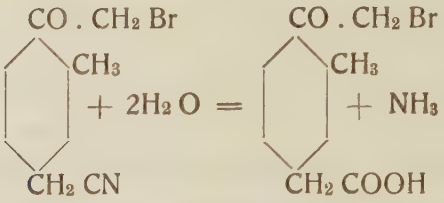
Angewandte Substanz = 0,1070 g
Gefundene ccm N = 5,1
Barometerstand = 766 mm
Temperatur = 10° C

Gefunden:	Berechnet:
5,72 % N	5,55 % N.

Brombestimmung des Nebenproduktes.

Angewandte Substanz = 0,0900 g
Gefundenes Ag Br = 0,0750 g
Gefunden: 35,4 % Br.

Verseifung des Bromacetyl-m-xylylcyanids zur Bromacetyl-m-tolylessigsäure.



0,5 g Substanz wurden mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure 3 Stunden bei 100° im geschlossenen Rohr erhitzt. Das Reaktionsprodukt, das in Salzsäure gelöst war, wurde beim Verdünnen der Lösung mit Wasser als flockiger Niederschlag zum grössten Teil ausgeschieden; der Rest wurde durch Eindampfen der Flüssigkeit erhalten. Durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser wurde die Säure gereinigt und bildete so lange, weisse Nadeln, die zu grossen Büscheln angeordnet waren und bei 114—115° schmolzen. Die Säure war in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich und reizte wie das Nitril die Schleimhäute stark.

Brombestimmung.

Angewandte Substanz = 0,1030 g

Gefundenes Ag Br = 0,0720 g

Gefunden:	Berechnet:
$C_{11} H_{11} O_3 Br$ = 271 M. G.	
29,55 % Br	29,52 % Br.

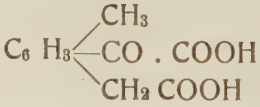
Oxydation des Bromacetyl-m-xylylcyanids resp. der Bromacetyl-m-tolylessigsäure.

Um die Konstituion obiger Verbindung zu ermitteln, machte ich verschiedene Oxydationsversuche mit Kalium-

permanganat und Wasserstoffsuperoxyd. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat verfuhr ich so, dass ich die durch Verseifen des Bromacetyl-m-xylylcyanids erhaltene Säure in heissem Wasser löste und in kleinen Portionen allmählich eine berechnete Menge angesäuerter Kaliumpermanganatlösung zufügte. Nach 1—2stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad filtrierte ich von dem ausgeschiedenen Braunstein ab und dampfte das Filtrat ein. Es schieden sich dabei weisse, amorphe Flocken aus, die auf Ton getrocknet wurden. Sie sublimierten beim Erhitzen im Röhrchen über 300° und waren in Wasser fast unlöslich. Die Ausbeute war zu schlecht, um zu einer Analyse auszureichen, weshalb ich, wie bei der p-Reihe, die Oxydation erst mit Wasserstoffsuperoxyd vornahm. Zu diesem Zweck löste ich 1—2 g der Säure in Natronlauge und versetzte mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd, erhitzte eine halbe Stunde auf dem Wasserbad und säuerte nach dem Erkalten mit Salzsäure an. Nach dem Ausäthern der Oxydationsflüssigkeit blieb beim Verdunsten des Aethers ein farbloses Oel zurück, das ich jedoch nicht näher untersuchte, sondern gleich weiter oxydierte. Es ist sehr leicht möglich, dass es aus dem Carbinol bestand, da ich beim Erhitzen der Brom- oder Chloracetyl-m-tolylessigsäure mit Natriumkarbonat ebenfalls ein hologenfreies, farbloses Oel bekam, das das Carbinol der Ketonsäure darstellte. Als zweites Oxydationsprodukt schied sich auf weiteren Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge und $^1/_2$ stündigem Erhitzen nach dem Ansäuern mit Salzsäure ein schwachgelblich gefärbtes Krystallmehl aus, das auf einem Filter

gesammelt wurde. Das Filtrat wurde ausgeäthert; der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbliebene Rückstand und das ausgeschiedene Krystallmehl wurden aus heissem Wasser umkrystallisiert. Die Säure krystallisierte daraus in schwach gelblich gefärbten feinen Nädelchen, welche in Natronlauge sich sehr leicht lösten. In organischen Lösungsmitteln waren sie besonders in Alkohol und Aether löslich. Der Schmelzpunkt der Säure lag bei 192° und stieg bei nochmaligem Umkrystallisieren auf 195°. Nach dem Schmelzen erstarrte die Masse zu schönen, glänzenden, weissen Nadeln. Die Titration mit 1/10 N. Kalilauge ergab eine Dicarbonsäure.

Angewandte Substanz = 0,1070 g
Verbrauchte ccm 1/10 Lauge = 10,0 ccm
2000 ccm Lauge entsprechen 22,2 g der Dicarbonsäure.
1 ccm daher 0,0111 g Säure
10 ccm 1/10 Lauge entsprechen also 0,1100 g einer 2 basischen Säure von der Zusammensetzung



Angewandt wurden 0,1070 g Säure.

Die Formel wurde durch die Kohlenwasserstoffbestimmung weiter bestätigt.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angewandte Substanz = 0,0985 g
Gefundenes H_2O = 0,0450 g
Gefundenes CO_2 = 0,2160 g

Gefunden:	Berechnet:
$C_{11}\ H_{10}\ O_5 = 222$ M. G.	
5,07 % H	4,5 % H
59,8 % C	59,46 % C.

Bei kürzerem Erwärmen der Säure mit Phenylhydrazin und etwas Essigsäure auf dem Wasserbade bildete sich ein Hydrazon, das sich beim Verdünnen mit verdünnter Essigsäure als bräunlich gelbe Masse ausschied.

Zur weiteren Charakterisierung dieser α-Ketonsäure, welche derjenigen der p-Reihe entspricht und auch als Glyoxyl-methyl-phenylessigsäure bezeichnet werden kann, stellte ich das Calciumsalz her.

Calciumsalz vorgenannter α-Ketonsäure.

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_2\,COO\\CO.COO\end{cases}Ca + 3\,H_2O$$

Die Säure wurde in heissem Wasser gelöst und die Lösung mit Calciumcarbonat übersättigt. Man erwärmt noch kurze Zeit auf dem Wasserbad, bis Kohlensäure entwichen ist, filtriert und dampft das Filtrat zur Kristallisation ein. Das Kalksalz krystallisierte in hellgelben Warzen, die in Wasser leicht löslich waren und mit 3 Mol. H_2O krystallisierten.

Krystallwasserbestimmung.

Angewandte Substanz = 0,2000 g

Wasserverlust = 2,5 m g

entsprechend 3 Mol. H_2O.

Calciumbestimmung.

Angewandte Substanz = 0,1980 g (wasserfrei)
Gefundenes Ca O = 0,0430 g

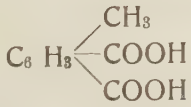
Gefunden:	Berechnet:
	$C_{11} N_8 O_5 Ca$ = 260 M. G.
15,5 % Ca	15,3 % Ca.

Oxydation der Glyoxyl-methyl-phenyl-essigsäure mit Kaliumpermanganat.

Da letztere Säure zur Zeit in der Literatur sich noch nicht vorfand, so musste ich, um zu einer bekannten Dicarbonsäure zu kommen, die Oxydation weiter führen. Da mit Wasserstoffsuperoxyd die Oxydation bis zur α-Ketonsäure ganz glatt von statten ging und anderen Verfahren, wie verdünnter Salpetersäure oder Kaliumpermanganat in der Kälte, vorzuziehen ist, höhere Oxydationsstufen aber viel schwerer erreicht werden, so benutzte ich hierzu Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Nach ½stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade filtrierte ich vom abgeschiedenen Braunstein ab, säuerte mit Salzsäure an und schüttelte die Flüssigkeit mit Aether aus. Der Aetherrückstand bestand aus einem Säuregemisch, welches zwischen 250° bis 260° schmolz. Um dasselbe zu reinigen, wurde es mit heissem Wasser ausgezogen, wobei der grösste Teil ungelöst zurückblieb, während der kleinere Teil sich in Wasser löste und nicht oxydierte, verunreinigte Säure darstellte. Der in heissem Wasser unlösliche Rückstand zeigte nach dem Trocknen auf Ton einen Smp. von 320° - 325°.

Es war ein amorphes Pulver, welches sehr schwer zum Krystallisieren neigte. In den meisten organischen Lösungsmitteln war die Säure unlöslich, wie Ligroin, Benzol, Cloroform; nur in Aether und Alkohol war sie leicht löslich. Aus Letzterem konnte sie bei freiwilligem Verdunsten der Lösung in krystallinischen Wärzchen erhalten werden. Beim Erhitzen auf 320° bis 325° sublimiert sie vor dem und während des Schmelzens in gut ausgebildeten, breiten, farblosen Nädelchen, welche etwas niedriger schmelzen. Anhydridbildung trat nicht ein. Das Calciumsalz war in Wasser leicht löslich und wurde durch Alkohol aus der wässerigen Lösung ausgefällt. Sie zeigte grosse Aehnlichkeit mit der bei der Oxydation der Ketonsäuren der p-Reihe erhaltenen Methylisophtalsäure. Die Kohlenwasserstoffbestimmung ergab eine methylierte Benzoldicarbonsäure (Hornophtalsäure)



Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angewandte Substanz = 0,1266 g
Gefundenes H_2O = 0,0560 g
Gefundenes CO_2 = 0,2770 g

Gefunden:		Berechnet:
	$C_9 H_8 O_4$ = 180 M. G.	
4,8 %	H	4,4 % H
59,91 „	C	60,0 „ C.

Es gibt in der Literatur 6 verschiedene Methylphendimethylsäuren:

1. Methylphen-2,4 Dimethylsäure Smp. 320°—330°.
2. Methylphen-2,5 Dimethylsäure Smp. 280°—283°, und 325°—330°.
3. Methylphen-2,3 Dimethylsäure Smp. 144°.
4. Methylphen-3,4 Dimethylsäure Smp. 152°.
5. Methylphen-3,5 Dimethylsäure Smp. 287°—288°.
6. Isoxylidinsäure ohne Angabe der Konstitution Smp. 311°—315°.

Von diesen Säuren kann in Betracht kommen: Nr. 2, 5 und 6.

Nr. 5. Methylphen-3,5 Dimethylsäure oder[1]) Uvitinsäure unterscheidet sich wesentlich von meiner Säure durch ihre leichte Kristallisationsfähigkeit, während meine Säure sowohl wie ihr Baryumsalz schlecht oder garnicht krystallisierten. — Die Isoxylidinsäure wurde von Sennhofer[2]) beim Schmelzen von toluoldisulfosaurem Kali mit ameisensaurem Natrium erhalten. Er teilt darüber folgendes mit:

Die Säure hat dieselbe Formel wie Uvitinsäure, Isuvitinsäure und Xylidinsäure. In heissem Wasser ist sie sehr schwer löslich, in kaltem fast unlöslich; namentlich auf Zusatz von etwas Salzsäure, in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind sehr leicht löslich in Wasser. Der Smp. der Säure lässt sich nicht genau bestimmen. Bei 280—282° fängt sie an zu sintern, bei 310° wird sie weich, vollkommen geschmolzen erscheint sie erst bei 315°. Sie lässt sich sublimieren und erscheint dann in blassgelben, gut ausgebildeten Nadeln. Ein Teil

1) A. 147, 295.
2) A. 164, 134.

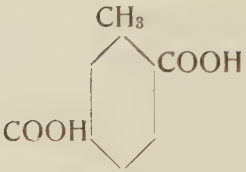
verkohlt dabei. Die sublimierte Säure zeigt nach dem Umkrystallisieren die gleichen Formen, wie die nicht sublimierte; eine Abspaltung von Kohlensäure kann deshalb nicht angenommen werden. Das Baryumsalz ist eine undeutlich krystallinische, gelbliche Masse.

Mit Hilfe der Kupfer-, Zink- und Silbersalzes hat er Unterschiede in dem Verhalten der Isoxylidinsäure gegenüber der Uvitin- und Xylidinsäure festgestellt. Eine Konstitution ist jedoch für diese Säure nicht angegeben; auch sind alle denkbaren Stellungen in den Säuren Nr. 1—6 schon vertreten. Die angegebenen Eigenschaften der Säure würden im allgemeinen mit denjenigen meiner Säure übereinstimmen, wenn sie auch etwas höher und rascher schmilzt und ihr Sublimat nicht gelblich, sondern rein weiss resp. farblos ist.

Trotz der Ähnlichkeit meiner Säure mit der Letztgenannten halte ich sie nicht für identisch mit derselben, sondern bin durch die Berichte von Fittig und Laubinger, sowie von Perkin und Bentley zu der Ueberzeugung gekommen, dass meine bei der Oxydation der Brom- oder Chloracetyl-m-tolylessigsäure erhaltene Methylphen-dimethylsäure als α-Xylidinsäure oder auch Methyl-terephtalsäure genannt, anzusprechen ist. Leider sind die Literaturangaben über den Schmelzpunkt nicht gleichlautend.

Zum Vergleich möchte ich diese Literaturstellen hier kurz wiedergeben. Fittig und Laubinger[1] bekamen bei der Oxydation von Pseudocumol 3 Säuren: Xylylsäure, Paraxylylsäure und Xylidinsäure. Letztere hat folgende Konstituionsformel:

1) Soc. 71, 157—165.



Die Xylidinsäure war durch die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf das Gemisch von Xylylsäure und para-Xylylsäure entstanden. Es war daher wahrscheinlich, dass auch jede dieser Säuren für sich beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure eine zweitbasische Säure liefern würde und wenn sich auf diese Weise zwei von einander verschiedene Säuren bildeten, so musste die direkt erhaltene Säure ein Gemenge sein. Das Resultat war, dass beide erhaltenen 2 basischen Säuren denselben Schmelzpunkt zeigten und sich bei der Sublimation und gegen Lösungsmittel gleich verhielten. Also musste die oben direkt erhaltene Säure ein chemisches Individuum sein. Die aus ihren Salzlösungen abgeschiedene, reine Xylidinsäure bildet eine weisse, amorphe Masse. Sie ist in siedendem Wasser schwer, in kaltem fast unlöslich und krystallisiert kaum. In Alkohol, namentlich in heissem, ist sie leicht löslich. Beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man sie in weissen, körnig krystallinischen Warzen. Die aus wässeriger oder alkoholischer Lösung erhaltene Säure schmilzt bei 280—283° und sublimiert schon unterhalb des Schmelzpunktes. Bei vorsichtigem Erhitzen bildeten sich kleine, harte farblose Nadeln. Der Schmelzpunkt der sublimierten Säure liegt bei 291°. Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich.

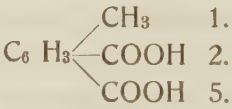
Bei der grossen Aehnlichkeit der α-Xylidinsäure oder Methylterephtalsäure mit der Methylisophtalsäure sowie ihrer Salze ist es sehr schwierig, die beiden von einander zu unterscheiden. Bentley und Perkin[1], die sich auch eingehend mit den Oxydationsprodukten des Pseudocumols beschäftigten, behaupten, dass die von Fittig und Laubinger erhaltene α-Xylidinsäure ein Gemisch von Methylisophtalsäure und Methylterephtalsäure sein müsse und finden, nachdem sie mit Hilfe der Methylester der Säuren eine vollständige Trennung herbeiführen konnten, den Schmelzpunkt 325—330° für die gereinigte Methylterephtalsäure. Es gelang ihnen auch, ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal der beiden Säuren in dem Verhalten gegen Natriumamalgam zu finden, indem die Methylterephtalsäure zur Tetrahydromethylterephtalsäure vom Schmelzpunkt 240—245° reduziert wurde, blieb die Isomethylphtalsäure bei derselben Behandlung unangegriffen.

Auch ich versuchte die Methylterephtalsäure mit Natriumamalgam zu reduzieren und bekam auch ein Reduktionsprodukt, das sich in Wasser leicht löste. Genauer untersuchen konnte ich es nicht, da ich nicht genügendes Material dazu hatte. Interessant und bemerkenswert ist auch noch ein Bericht von Krinos[2], nach welchem die Xylidinsäure oder Methylterephtalsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in Isophtalsäure und Trimellithsäure[3] übergeht. Die Isophtalsäure schmilzt über 300° und ist in heissem Wasser löslich. Sie krystallisiert daraus

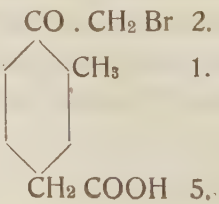
1) A. 151, 269—279.
2) B. 10, 1493.
3) Fittig A. 153, 284. A. 147, 12

in zollangen, haarfeinen Nadeln, die unzersetzt sublimieren ohne Anhydridbildung.

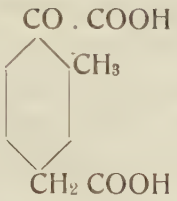
Der Gedanke lag erst nahe, dass sich vielleicht bei der Oxydation meiner Säure etwas Isophtalsäure gebildet haben könnte, die den Schmelzpunkt so erhöhte. Dies war aber kaum möglich, denn einerseits musste beim Auskochen des Oxydationsproduktes mit Wasser die Isophtalsäure in Lösung gegangen sein, andererseits hätte die Anwesenheit derselben in der Kohlenwasserstoffbestimmung einen wesentlichen Ausschlag gegeben. Beides war aber nicht der Fall. Da ausserdem bei der Oxydation der Bromacetyl-m-tolylessigsäure kein Gemenge von Isomethylphtalsäure und Methylterephtalsäure wie bei der Oxydation von Pseudocumol entstehen kann, so bin ich, bestärkt durch die Berichte von Bentley und Perkin, der Ueberzeugung, dass meine bei der Oxydation der Bromacetyl-m-tolylessigsäure und der daraus hervorgegangenen Glyoxyl-methylphenylessigsäure erhaltene Säure identisch mit der Methylterephtalsäure ist. Da die Methylterephtalsäure folgendermassen zusammengesetzt ist:



so ergibt sich daraus für die Bromacetyl-m-tolylessigsäure folgende Konstitution:

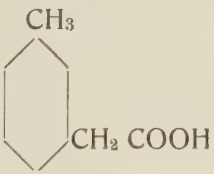


und ebenso für die daraus entstandene 4-Glyoxyl-5-methylphenylessigsäure



Man sieht daraus, wie die Methylgruppe auf den Säurechloridrest stärker orientierend wirkt als die Carboxylgruppe, da sowohl in der p- wie in der m-Reihe der Säurechloridrest in die Ortho-Stellung zur Methylgruppe getreten ist.

Darstellung der Tolylessigsäure.



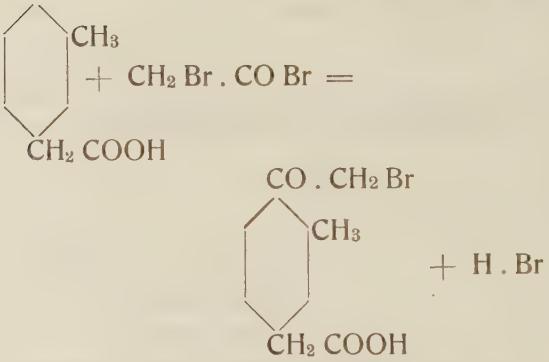
Die m-Tolylessigsäure [1] wurde nach demselben Verfahren wie die p-Tolylessigsäure hergestellt, entweder durch Verseifen des Nitriles oder direkt aus dem Xylylbromid nach der Synthese von Grignard mit Magnesium und Einleiten von Kohlensäure, wie es bei der p-Verbindung genau beschrieben ist.

Ich erhielt sie aus heissem Wasser umkrystallisiert in feinen, weissen atlasglänzenden Nadeln, die bei 53—54 ° schmolzen. Der in der Literatur angegebene

1) Ladenburg XIII, 346.

Schmelzpunkt von 61° ist sicher zu hoch, denn trotz wiederholten Umkrystallisierens aus Wasser, wobei immer grosse Verluste an Ausbeute mit verknüpft waren, gelang es mir nicht, den Schmelzpunkt von 61° zu erreichen. Auch drückt eine Spur Wasser den Schm. bedeutend herab. Uebrigens haben auch Radziszewski[1] und Wispek den Smp. von 53—54° angegeben.

Einwirkung von Bromacetylbromid auf m-Tolylessigsäure.



Die m-Tolylessigsäure ist in Schwefelkohlenstoff leicht löslich, weshalb ich auch hierbei denselben als Verdünnungsmittel anwenden konnte. Die Reaktion wurde diesmal wieder durch Eintragen des fein pulverisierten, trockenen Aluminiumchlorids in die Lösung des Chloracetylchlorids und der m-Tolylessigsäure in Schwefelkohlenstoff ausgeführt. Besonders bei Sonnenwärme geht die Reaktion sehr glatt und gleichmässig

1) B. 15, 1746.

vor sich und ist nach ungefähr $^3/_4$ Stunden beendet. Das Reaktionsprodukt stellt nach dem Zersetzen mit angesäuertem Eiswasser eine dunkelbraune zähe Masse dar, die nach 1tägigem Stehen mit Aether ausgekocht wurde. Bis auf ungefähr $^1/_3 - ^1/_4$ ging alles in Lösung und schied sich beim Verdunsten des Aethers als weiche, gelbe Masse ab, die mit heissem Wasser behandelt wurde. Beim Erkalten der wässerigen Lösung erhielt ich zweierlei Produkte: 1. (Hauptprodukt) lange, weisse Nadeln, die zu grossen Büscheln angeordnet waren und bei 114 – 115 ° schmolzen und mit der durch Verseifen des Bromacetyl-m-xylylcyanids erhaltenen Säure identisch waren. 2. gelbe Oeltröpfchen, die zum Teil schon krystallinisch erstarrt, zum Teil noch flüssig waren. Nach längerem Stehen wurden sie fest und bildeten harte, tafelförmige Krystalle, die etwas rötlichbraun gefärbt waren. Aus heissem Wasser krystallisierten sie in schönen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 171 ° schmolzen. Beide Verbindungen waren in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Natronlauge leicht löslich und gaben am Kupferdraht erhitzt Halogenreaktion. Brombestimmungen der beiden Säuren ergaben folgendes:

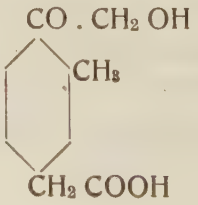
Brombestimmung I der Bromacetyl-m-tolylessigsäure Schmp. 114—115 °.

Angewandte Substanz : 0,1100 g
Gefundenes Ag Br : 0,0757 g

Gefunden:	Berechnet:
$C_{11} H_{11} O_3 Br = 271$ M. G.	
29,27 % Br	29,52 % Br

Brombestimmung II der Säure vom Schmp. 171°.

Die Bestimmung ergab, dass die Verbindung nur mit Spuren Halogen verunreinigt war und daher gar kein Keton sein konnte. Es muss sich offenbar eine kohlenstoffärmere Säure gebildet haben, wie derartige Nebenprodukte durch die Einwirkung des Aluminiumchlorids leicht entstehen können. Bei anderer Darstellungsweise der Bromacetyl-m-tolylessigsäure, nämlich durch tropfenweisen Zusatz der Lösung von m-Tolylessigsäure und Bromacetylbromid in Schwefelkohlenstoff zu dem mit Schwefelkohlenstoff überschichteten Aluminiumchlorid erhielt ich dieses Nebenprodukt garnicht, weil dabei die Reaktionswärme nicht so gesteigert wurde. Es ist dies wieder ein Beweis dafür, wie durch geeignete Temperaturregelung die häufigen Nebenprodukte vermieden werden können. Die Bromacetyl-m-tolylessigsäure zeigt ein ähnliches Verhalten Alkalien gegenüber wie die entsprechende p-Verbindung; wird sie z. B. mit Natronlauge oder Sodalösung erwärmt, die Lösung nach dem Erkalten mit Essigsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, so bleibt nach dem Verdunsten der letzteren ein schwach gelb gefärbtes Oel zurück, das vollständig halogenfrei ist und wahrscheinlich das Carbinol



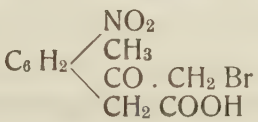
vorstellt.

Dadurch lässt sich auch die reduzierende Eigenschaft sowohl der Chlor- resp. Bromacetyl-p und m-tolylessigsäuren erklären, die für gewöhnlich Ketone nicht besitzen. Erhitzt man nämlich einige Zeit eine wässerige Lösung einer dieser Säuren mit ammoniakalischer Silbernitratlösung, so wird aus letzterer metallisches Silber abgeschieden, das sich an den Gefässwänden festsetzt und einen Silberspiegel bildet. Ebenso wird beim Kochen mit Fehling'scher Lösung letztere stark reduziert, indem sich rotes Kupferoxydul abscheidet.

Ich nehme an, dass sich beim Kochen dieser Lösungen durch die Einwirkung der Akalien ein Carbinol bildet, das dann seine reduzierende Wirkung auf die Silber- und Fehling'sche Lösung ausübt.

Beim Erhitzen mit Anilin oder Phenylhydrazin wird das Halogen fast quantitativ abgespalten.

Nitro-bromacetyl-m-Tolylessigsäure.



In die 4—5 fache Menge rauchende Salpetersäure trug ich allmählich Bromacetyl-m-tolylessigsäure ein und erwärmte leicht durch Eintauchen des Reagensglases in heisses Wasser zur Unterstützung der Reaktion. Das Nitrierungsgemisch wurde nun rasch in Eiswasser gegossen und nach mehrstündigem Stehen das letztere mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherrückstand wurde in siedendem Wasser gelöst, und etwas eingedampft. Ich

erhielt so schöne, hellgelbe Spiesse oder Nadeln, die bei 142 ° schmolzen. Sie sind in Aether und Alkohol leicht, in Wasser schwerer löslich.

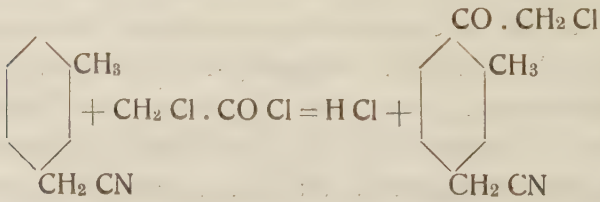
Stickstoffbestimmung.

Angewandte Substanz : 0,1020 g
Gefunden ccm N : 4,0 ccm
Temperatur : 18 °
Barometerstand : 758 mm

Gefunden:	Berechnet:
$C_{11} H_{10} O_5 Br N = 316$ M. G.	
4,48 % N	4,43 % N.

Wird das Erwärmen des Nitrierungsgemisches länger fortgesetzt, so erhält man wie in der p-Reihe ein Nitoprodukt, welches vollkommen halogenfrei ist und in dem die Bromacetylgruppe oxydiert worden ist. Der so erhaltene Nitrokörper schmilzt bei 197°—198° und ist in Wasser leichter löslich als der vom Smp. 142°. Hellgelbes, krystallinisches Pulver aus Wasser. Zu einer Stickstoffbestimmung reichte leider die Substanz nicht aus.

Einwirkung von Chloracetylchlorid auf m-Xylylcyanid.



Die Darstellung geschieht in derselben Weise wie bei der Bromverbindung; das Reaktionsprodukt besteht aus einer braunen, zähen Masse, die in Eiswasser teilweise

erstarrt. Sie wurde mit Alkohol ausgekocht und mit Tierkohle geklärt, wobei ein öliger Rückstand blieb, der sich aus Alkohol sofort ausschied. Aus der alkoholischen, filtierten Lösung krystallisierten gelbe Nadeln, die einige Male aus Ligroin und dann aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Sie stellten schliesslich schöne, weisse, lange zu Büscheln vereinigte Nadeln von atlasglänzendem Aussehen dar und zeigten einen Schmelzpunkt von 87°—88°. Sie sind leicht löslich in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, schwerer in Ligroin, woraus sie sich in verfilzten Nädelchen abscheiden. Beim Auskochen des öligen Rückstandes des Reaktionsproduktes mit Ligrion erhielt ich, wie bei der entsprechenden Bromverbindung, beim langsamen Verdunsten der Lösung harte, farblose, stark lichtbrechende Nadeln, die mit noch anhaftendem, gelbem Oel verunreinigt waren. Die Verbindung kristallisierte manchmal in schönen, prismatischen Nadeln von ziemlicher Dicke. Der Schmelzpunkt lag bei 64°. Sie scheint dem Bromderivat vom Smp. 60° zu entsprechen, was auch die Halogenbestimmungen bestätigten und war somit keine isomere Verbindung des Chloracetyl-m-xylylcyanids, sondern, wie aus der Kohlenwasserstoffgasbestimmung hervorging, eine kohlenstoffärmere Verbindung[1]. Infolge der destruktiven Wirkung des Aluminiumchlorids können solche Verbindungen leicht entstehen, besonders wenn bei der Reaktion zuviel Wärme angewandt wird. Auf die gewöhnliche Weise konnte diese Verbindung nicht

1) B. 17. 2816.
B. 18. 338 und 657.
B. 27. 3235.

verseift werden, war also wahrscheinlich kein Nitril mehr; in Natronlauge war sie in der Kälte unlöslich und deshalb nicht als Säure anzusprechen.

In Alkohol und Aether löste sich die Verbindung leicht; in Wasser war sie unlöslich.

Chlorbestimmungen des Chloracetyl-m-xylylcyanids.

Angewandte Substanz = 0,1400 g
Gefundenes Ag Cl = 0,0961 g

Berechnet:	Gefunden:
$C_{11} H_{10} O Cl N = 207$ M. G.	
17,1 % Cl	17,0 % Cl.

Chlorbestimmung des Nebenproduktes.

Angewandte Substanz = 0,0820 g
Gefundenes Ag Cl = 0,0675 g

Gefunden:
20,1 % Cl.

Kohlenwasserstoffbestimmung des Nebenproduktes:

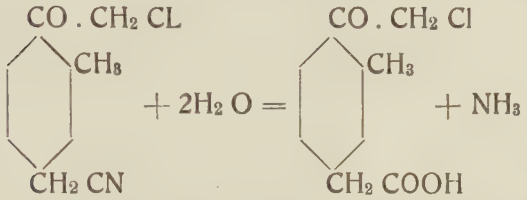
Angewandte Substanz = 0,1450 g
Gefundenes $H_2 O$ = 0,1590 g
Gefundenes CO_2 = 0,2218 g

Gefunden:

41,5 % C.	4,1 % H.	20,1 % Cl.

Daraus lässt sich folgende Formel berechnen: $C_6 H_7 O_4 Cl$.

Verseifung des Chloracetyl-m-xylylcyanids zur Chloracetyl-m-tolylessigsäure.



0,4 g des Nitrils wurden mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure 6—8 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Beim Verdünnen der erkalteten, salzsauren Lösung mit Wasser fiel die Säure in weissen Flocken aus. Aus heissem Wasser krystallisierte sie in langen, spiessförmigen Nadeln von weissem Glanze, die bei 111° schmolzen.

In Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff waren sie leicht löslich, schwerer in Wasser.

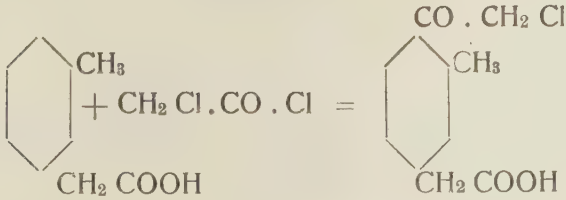
Chlorbestimmung.

Angewandte Substanz = 0,1360 g

Gefundenes Ag Cl = 0,0870 g

Gefunden:	Berechnet:
	$C_{11} H_{11} O_3 Cl = 226$ M. G.
15,8 % Cl	15,7 % Cl

Einwirkung von Chloracetylchlorid auf m-Tolylessigsäure.



Ich verfuhr hier wie bei dem Bromderivat angegeben ist und erhielt ein braungelbes, zähes Reaktionsprodukt, welches mit Aether ausgekocht wurde. Den nach dem Verdunsten des Aethers hinterbliebenen Rückstand löste ich in heissem Wasser, woraus dreierlei Produkte krystallisierten:

1. Hauptprodukt: Lange, weisse, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 111 °
2. Weisse, feine, verfilzte Nädelchen vom Schmelzpunkt 157 °
3. Rote Oeltröpfchen, die nach einiger Zeit erstarrten und, aus Wasser umkrystallisiert, federförmige Nadeln vorstellten, die bei 106—107 ° schmolzen und nur in ganz geringer Menge erhalten wurden.

Die zwei ersten Produkte sind sehr schwierig von einander zu trennen; da sie ziemlich gleich löslich in Wasser sind und daher zusammen auskrystallisieren. Es ist mir nur auf mechanischem Wege gelungen, sie zu trennen; abgesehen davon, dass je nach der Art der Darstellung die eine oder die andere nicht entsteht und somit dann eine von beiden rein erhalten wird, da das dritte Produkt wegen seines in ganz geringen Mengen Auftretens nicht in Betracht kommt und sich auch bei vorsichtigem Umkrystallisieren entfernen lässt. Alle drei Produkte gaben starke Chlorreaktion, und die Chlorbestimmungen der beiden ersten Produkte vom Schm. 111 ° und 157 ° ergaben denselben Chlorgehalt, der dem für die Chloracetyl-m-tolylessigsäure berechneten entsprach. Es liegen demnach hier zwei isomere Verbindungen vor.

Eigentümlich ist, wie schon erwähnt, dass je nach der Darstellungsweise beide oder auch nur eins von beiden entsteht und zwar erhielt ich nur diejenige vom Schmelzpunkt 111 ° mit geringen Mengen vom Schmp. 106 ° bei Anwendung von weniger Wärme und tropfenweisem Zusatz einer Mischung der m-Tolylessigsäure und Chloracetylchlorid, in Schwefelkohlenstoff gelöst, zu dem mit Schwefelkohlenstoff überschichteten Aluminiumchlorid. Letztere Methode wandte ich ausschliesslich bei späteren Darstellungen der betreffenden Ketone an.

Andererseits bildete sich einmal nach der ersten Methode also durch Zusatz von Aluminiumchlorid zur übrigen Lösung und darauf folgendem Erwärmen gar kein Produkt vom Schm. 111 °, sondern nur das höher Schmelzende.

Die Chloracetyl-m-tolylessigsäure vom Schmelzpunkt 110°, zeigte genau dieselben Eigenschaften wie die durch Verseifen des Nitrils erhaltene Säure.

Chlorbestimmung der Chloracetyl-m tolylessigsäure, Schmelzpunkt 157°.

Angewandte Substanz = 0,1110 g
Gefundenes Ag Cl = 0,0720 g

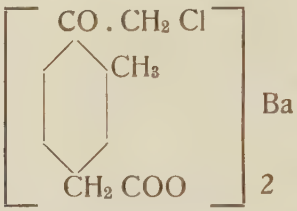
Gefunden:	Berechnet:
15,9 % Cl	15,7 % Cl.

Chlorbestimmung der Säure vom Schm. 111°.

Angewandte Substanz = 0,1270 g
Gefundenes Ag Cl = 0,0810 g

Gefunden:	Berechnet:
15,59 % Cl	15,7 % Cl.

Baryumsalz der Chloracetyl-m-tolylessigsäure vom Schmelzpunkt 111°.



Eine heisse wässerige Lösung der Säure wurde mit pulverisiertem Baryumkarbonat übersättigt und noch kurze Zeit bis zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abfiltrieren des überschüssigen Baryumkarbonates dampfte ich die Lösung möglichst weit ein, und fällte das Baryumsalz mit Alkohol aus, da es ziemlich leicht löslich in heissem Wasser ist. Ich bekam so ein fast weisses mit einem Stich ins Violette, amorphes Pulver, das über 300° schmolz. Beim Erwärmen der wässerigen Lösung der Säure mit Baryumkarbonat färbt sich die Lösung schwach violett.

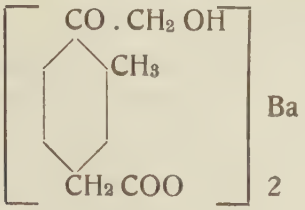
Baryumbestimmung.

Angewandte Substanz = 0,0950 g
(wasserfrei)
Gefundenes $BaSO_4$ = 0,0380 g

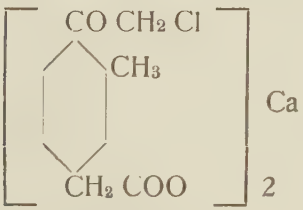
Gefunden:	Berechnet:
	$C_{22} H_{20} O_6 Cl_2 Ba$ = 587 M. G.
23,4 % Ba	23,3 % Ba.

Kocht man die wässerige Lösung der Säure einige Zeit mit Baryumkarbonat, so tritt Abspaltung von Chlor ein und man erhält goldgelbe, krystallinische Blättchen,

die vollständig chlorfrei sind und wahrscheinlich das Baryumsalz des Carbinols darstellen:



Calciumsalz derselben Säure.



Das Calciumsalz erhielt ich auch durch Sättigen der heissen, wässerigen Lösung der Säure mit Calciumkarbonat. Es bildet ein in Wasser schwer lösliches gelbes, krystallinisches Pulver, welches in Alkohol unlöslich ist. Das Salz enthielt kein Krystallwasser.

Calciumbestimmung.

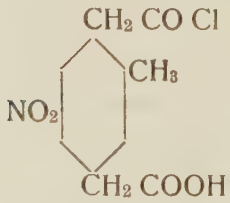
Angewandte Substanz = 0,2010 g
Gefundenes Ca O = 0,0240 g

Gefunden:	Berechnet:
$C_{22} H_{20} O_6 Cl_2 Ca$ = 491 M. G.	
8,5 % Ca	8,1 % Ca.

Nitrirung der Chloracetyl-m-tolylessigsäure (Schmelzpunkt 157°).

Ebenso wie das Bromderivat wurde auch die Chlorverbindung nitrirt. Beim Eingiessen des Reaktionsgemisches in Eiswasser entstand ein hellgelber, krystallinischer Niederschlag, der in Aether sich leicht löste. Aus heissem Wasser krystallisierte das Nitroprodukt in kleinen, dünnen Blättchen von schwachgelber Farbe, die bei 205—207° schmolzen. Die Chloracetylgruppe war intakt geblieben, da die Nitroverbindung, am Kupferdraht erhitzt, deutliche Chlorreaktion gab. Die Stickstoffbestimmung ergab, dass nur eine Nitrogruppe eingetreten war.

Stickstoffbestimmung.



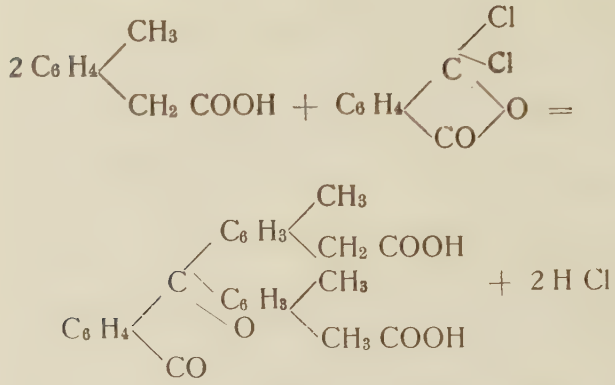
Angewandte Substanz = 0,1090 g
Gefundene ccm N = 4,5 g
Barometerstand = 764 mm
Temperatur = 17°

Gefunden: Berechnet:
$C_{11} H_{10} O_5 Cl N$ = 271 M. G.
4,80 % N 5,16 %

Einwirkung von Phtalylchlorid auf m-Tolylessigsäure.

Da nicht nur die Säurechloride der Fettreihe die Friedel-Crafts'sche Synthese eingehen, sondern auch schon mit denen der aromatischen Reihe Erfolge erzielt worden sind, so versuchte ich, das Phtalylchlorid auf die m-Tolylessigsäure mit Hilfe von Aluminiumchlorid einwirken zu lassen. Da die Reaktion zuerst sehr heftig war, so stellte ich das Reaktionsgemisch in Wasser und liess die Lösung der Säure und des Phtalylchlorids tropfenweise zum Aluminiumchlorid fliessen. Es bildete sich ein prächtig kirschrot gefärbtes Reaktionsprodukt, das nach eintägigem Stehen unter angesäuertem Eiswasser zu einer blauroten Masse erstarrte, die sehr scharf roch und die Augen- und Nasenschleimhäute stark entzündete. Zur Reinigung wurde sie mit Aether ausgekocht, worin sich der grösste Teil löste, und die blaurot gefärbte, ätherische Lösung eingedunstet. Es blieb ein ebenso gefärbtes, dickflüssiges Oel zurück, das im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurde. Um es fest zu bekommen, löste ich es in Alkohol auf und goss die Lösung unter kräftigem Umschütteln in Eiswasser, worin sich ein feiner, amorpher, hellgelber Niederschlag absetzte. Durch Auflösen des Niederschlages in kalter Natronlauge und Fällen mit Salzsäure wurde das Keton noch weiter gereinigt. Es war in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, konnte aber aus keinem dieser Lösungsmittel krystallisiert erhalten werden. Die Verbindung schmolz bei 102—103 ° unter Aufblähen zu einem rotgelben Oel. Die Kondensation des Phtalylchlorids mit der

m-Tolylessigsäure kann nach folgender Gleichung vor sich gegangen sein:

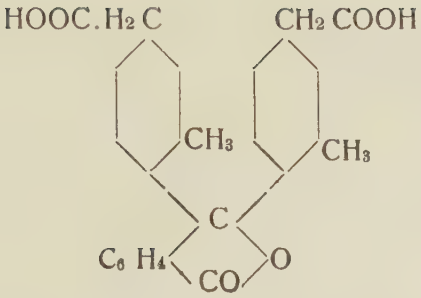


Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angewandte Substanz = 0,1420 g
Gefundenes CO_2 = 0,3730 g
Gefundenes H_2O = 0,0670 g

Gefunden:	Berechnet:
$C_{26}H_{22}O_5$ = 430 M. G.	
71,7 % C	71,5 % C
5,27 % H	5,4 % H.

Bei der Stellung des Phtaylrestes in der Phtalyl-m-tolylessigsäure liess ich mich von der Annahme leiten, dass sie sich wie die Säurereste der aliphatischen Reihe stellen und daher o-ständig zur Methylgruppe und p-ständig zur Carboxylgruppe stehen müssen.



Calciumsalz der Phtalyl-m-tolylessigsäure.

Ich erhielt das Calciumsalz dieser Säure durch Erhitzen einer mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösung der Säure mit Calciumkarbonat. Aus der heissen Lösung fiel das Salz beim Erkalten als hellgelber, amorpher Niederschlag aus. Das Salz schmolz bei 242°—243°. Es war in stark verdünntem Alkohol löslich und enthielt kein Krystallwasser.

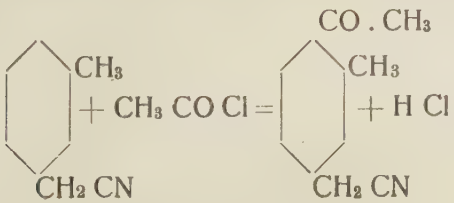
Calciumbestimmung.

Angewandte Substanz = 0,1000 g

Gefundenes Ca O = 0,0120 g

Gefunden:	Berechnet:
$C_{26}H_{20}O_6Ca = 468$ M. G.	
8,57 % Ca	8,54 % Ca

Einwirkung von Acetylchlorid auf m-Xylilcyanid.



Ebenso wie meine Acetylderivate der p-Reihe waren auch diejenigen der m-Reihe ölige Verbindungen. Die Darstellung entsprach genau derjenigen in der p-Reihe und lieferte ein Reaktionsprodukt, das mit Aether ausgekocht wurde. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb ein bräunlich gefärbtes Oel, das im Vakuum destilliert wurde. Es ging bei 181°—182° unter 11 mm Druck als hellgelbes Oel über, welches stark aromatischen, fruchtätherartigen Geruch besass und in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich war. Mit konzentrierter Salzsäure liess es sich im geschlossenen Rohr bei 100° leicht zu Acetyl-m-tolylessigsäure verseifen, die aus der mit Wasser verdünnten Salzsäurelösung mit Aether ausgeschüttelt wurde und ein hellgelbes, in Wasser unlösliches, in Natronlauge lösliches, Oel darstellte. Dasselbe Produkt erhielt ich auch durch direkte Einwirkung von Acetylchlorid auf m-Tolylessigsäure.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angewandte Substanz = 0,4640 g
Gefundenes CO_2 = 1,3000 g
Gefundenes H_2C = 0,2810 g

Gefunden:	Berechnet:
$C_{11}H_{11}ON$ = 173 M. G.	
76,41 % C	76,3 % C
6,48 % H	6,35 % H

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Kunckell im chemischen Laboratorium der Universität Rostock in den Semestern — Sommersemester 1905 bis Sommersemester 1908 — ausgeführt. Meinen hochverehrten Herren Lehrern, Herrn Professor Dr. Michaelis und Herrn Professor Dr. Kunckell, sage ich auch an dieser Stelle für das gezeigte Interesse und für die liebenswürdige Unterstützung, die sie jederzeit meiner Arbeit entgegengebracht haben, herzlichen Dank.

Rostock, März 1909.

E. Wulle.

Lebenslauf.

Ich, Sohn des Rentners Carl Wulle und seiner Ehefrau Ida Wulle geb. Feldmüller, wurde am 20. Juni 1881 zu Stuttgart geboren.

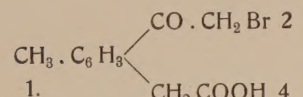
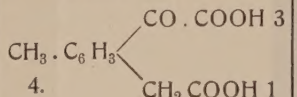
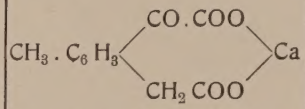
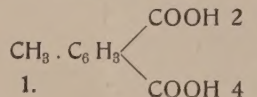
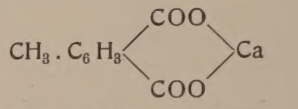
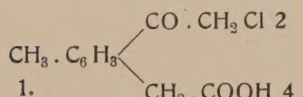
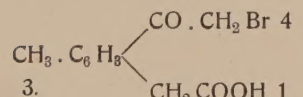
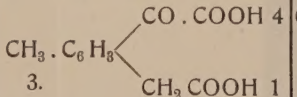
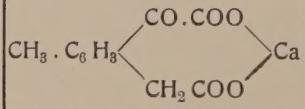
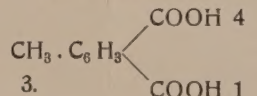
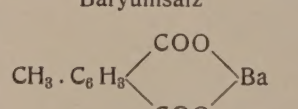
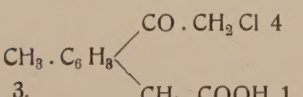
Im September 1889 trat ich in die 1. Klasse des königl. Realgymnasiums daselbst ein, nachdem ich zuvor 2 Jahre lang in einer Elementarschule gewesen war. Das Realgymnasium verliess ich Oktober 1897, um Apotheker zu werden. Bei Herrn Hofrat Dr. Geyer in der Kreuserschen Apotheke zu Stuttgart absolvierte ich die Lehrzeit.

Nach bestandenem Gehilfenexamen ging ich zunächst ein halbes Jahr als Gehilfe nach Bern zu Herrn Gaudard in die Mattenhof-Apotheke und nachher noch 1 Jahr in die französische Schweiz nach Avenches in die Pharmacie Trolliet, um mich auch in der französischen Sprache auszubilden. Den Rest meiner Konditionszeit brachte ich in der Hofapotheke von Herrn Dr. Hoffmann in Baden-Baden zu, in der ich Gelegenheit hatte, die erworbenen Sprachkenntnisse zu verwerten.

Im Herbst 1903 zog ich nach der Universität Marburg a. L., an der ich nach erfolgter Immatrikulation 3 Semester Pharmacie studierte. In Rostock bestand ich am Anfang des 5. Semesters das pharmaceutische Staatsexamen mit der Note „sehr gut“ und widmete mich dann dem Studium der Chemie. Im Verlauf des 5. und zu Anfang des 6. Semesters absolvierte ich die verschiedenen Stationen des chemischen Verbandsexamens mit Erfolg und bekam daraufhin von Herrn Professor Dr. Kunckell eine organisch-chemische Doktorarbeit, die ich innerhalb 5 Semestern zu Ende führte. Während dieser Zeit arbeitete ich auch noch auf dem Gebiet der Nahrungsmittelchemie und konnte am Schlusse des 9. Semesters das Staatsexamen für Nahrungsmittelchemiker mit der Note „gut“ bestehen.

Im August 1908 liess ich mich exmatrikulieren und erlangte am Schluss des Wintersemesters nach Ablegung des Rigorosums mit dem Prädikat „cum laude“ die Doktorwürde.

Die folgende Tabelle ermöglicht einen Ueberblick über die Oxydationsprodukte der Halogenacetyl-p- und m-Tolylessigsäure:

	Schmelzpunkt	1. Oxydationsprodukt	Calciumsalz	2. Oxydationsprodukt	Calcium- resp. Baryumsalz
Bromacetyl-p-Tolylessigsäure 	111-112°	3-Glyoxyl-4-Methyl-phenyl-essigsäure Schm. 180-181° 	 sehr leicht löslich in heissem Wasser	Methylisophtalsäure Schm. 320-330° 	 leicht löslich in heissem Wasser
Chloracetyl-p-Tolylessigsäure 	120°	"	"	"	"
Bromacetyl-m-Tolylessigsäure 	114-115°	4-Glyoxyl-3-Methyl-phenyl-essigsäure  Schm. 194-195°	 leicht löslich in heissem Wasser	Methylterephtalsäure Schm. 320—325° 	Baryumsalz  leicht löslich in heissem Wasser
Chloracetyl-m-Tolylessigsäure 	111°	"	"	"	"